N° d'ordre : 242

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bernard FRIT

1re Thèse - **Sur deux nouvelles familles de composés minéraux : les oxyhalogénures et les halogéno-carbonates de baryum et de strontium.**

2e Thèse - **Propositions données par la faculté.**

Soutenues le 22 janvier 1969, devant la Commission d'Examen :

MM. GAY ..... *Président*

HAGENMULLER..... } *Examinateurs*

BARRET..... } *Examinateurs*

BERNARD..... } *Examinateurs*

— 1969 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543509_0007

N° d'ordre : 242

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bernard FRIT

1re Thèse - **Sur deux nouvelles familles de composés minéraux : les oxyhalogénures et les halogéno-carbonates de baryum et de strontium.**

2e Thèse - **Propositions données par la faculté.**

Soutenues le 22 janvier 1969, devant la Commission d'Examen :

MM. GAY ..... *Président*

HAGENMULLER ..... } *Examinateurs*

BARRET ..... }

BERNARD ..... }

— 1969 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE
de
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire : M. BRUS

Doyen : M. CALAS

Professeurs honoraires :

M. KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN	Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX	
M. DANGEARD	
M. CAU	
M. GENEVOIS	

Professeurs :

M. BRUS	Chimie
M. AVEL	Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET	Physique générale
M. ROGER	Mécanique rationnelle
M. WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY	Mathématiques générales
M. LAFON	Physiologie générale
M. BOUNHIOL	Biologie animale
M. SERVANT	Physique
M. CALAS	Chimie organique
M. GAY	Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT	Chimie physique
M. SCHOELLER	Géologie
M. DAVID	Physiologie végétale
M. COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR	Biologie animale
M. VIGNEAUX	Géologie
M. PANOUSE	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. ARZELIES	Physique (détaché de la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON	Oenologie et chimie agricole
M. RISS	Mathématiques
M. GUIZONNIER	Physique
M. HAGET	Zoologie expérimentale
M. SEMIROT	Astronomie
M. CHASTEL	Physique nucléaire
M. HAGENMULLER	Chimie minérale
M. CRÉAC'H	Biologie animale
M. LOUDETTE	Mécanique physique
M. PATY	Chimie
M. BORDES	Préhistoire
M. SECHET	Botanique
M. BAGANAS	Mathématiques
M. VALENTIN	Radioélectricité
M. ENNOUCHI	Géologie
M. EYME	Botanique
M. RUAMPS	Physique électronique
M. FRAINNET	Chimie organique
M. HOARAU	Chimie physique
M. MARCHAND	Chimie
M. LALANDE	Chimie appliquée
M. GOTTIS	Géologie dynamique
M. LEMANCEAU	Chimie
M. CARDO	Psychophysiologie
M. ROCH	Physique
M. BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLASTRE	Cristallographie physique
M. JOUSSOT-DUBIEN	Chimie
M. VALADE	Chimie organique
M. SURDIN	Automatique
M. LABOUESSE	Biochimie
M. BLONDEL	Mathématiques

M. SOURISSEAU ..... Chimie

Mlle FAURE-MURET ..... Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. CLIN ..... Géologie

M. LOCHET ..... Physique

M. VINDT ..... Biologie végétale

M. REGNIER ..... Mathématiques

Mlle LAFFITTE ..... Physique

M. DESTRIAU ..... Chimie

M. PETIT ..... Physique corpusculaire

M. BARAUD ..... Chimie biologique

M. EMBERGER ..... Géologie

M. BOTHOREL ..... Chimie

M. CHARRU ..... Physique

M. SIMONOFF ..... Chimie physique

M. LASCOMBE ..... Chimie

M. RIMPAULT ..... Physique théorique

M. BARETS ..... Biologie animale

M. PINEAU ..... Chimie

M. LEVEQUE ..... Géologie approfondie

M. BOUSSEAU ..... Physique

M. MENNRATH ..... Physique

M. ANDRE ..... Biologie générale

M. BOUAS-LAURENT ..... Chimie organique

M. MARTINET ..... Calcul infinitésimal

M. N..... ..... Informatique

Maître de conférences honoraire

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences

M. RIBEREAU-GAYON Pascal .... Chimie œnologique

Mlle DUTRIEU ..... Physiologie animale

M. RAULT ..... Chimie minérale

Mme PETIT	Physique
M. BERNET	Génétique
M. FRESNEL	Mathématiques
M. MOYES	Géologie
M. LUTZ	Botanique
M. MOULINES	Chimie
M. MENDES-FRANCE	Mathématiques
M. POUCHARD	Chimie minérale
M. SARDOS	Physique
M. DUMERY	Mécanique
M. GARNIER	Biophysique
M. LESCA	Mathématiques
M. ARTOLA	Mathématiques
M. DRESS	Mathématiques
M. BOUARD	Biologie végétale
M. DE MAHTAN	Mathématiques
M. N....	Physique théorique
M. N....	Physique théorique

Conseiller Administratif

M. LLORENS

A Monsieur le Professeur Paul HAGENMULLER

Hommage de ma profonde reconnaissance.

A la mémoire de mon père

A ma mère,

A ma femme,

A mes enfants,

A tous ceux qui me sont chers,

Témoignage de ma profonde affection.

Ce travail a été effectué au Service de Chimie Minérale Structurale de la Faculté des Sciences de BORDEAUX, associé au C.N.R.S., sous la direction de M. le Professeur HAGENMULLER.

Nous exprimons notre profonde gratitude à notre Maître pour l'accueil amical qu'il nous a réservé et les conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

M. le Professeur GAY a bien voulu présider notre Jury de thèse. Nous le prions de bien vouloir agréer l'expression de notre respectueuse reconnaissance pour l'honneur qu'il nous fait ainsi.

M. le Professeur BARRET, de la Faculté des Sciences de DIJON, et M. le Professeur BERNARD, de la Faculté des Sciences de BESANCON,ont bien voulu nous faire l'honneur de faire partie de notre Jury de thèse ; nous les prions de bien vouloir agréer l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Que M. Bernard TANGUY, qui guida nos premiers pas de chercheur et M. Jean GALY, dont la compétence cristallographique nous fut précieuse, veuillent bien trouver ici le témoignage de notre sincère amitié.

Nous tenons aussi à remercier toute l'équipe du laboratoire pour l'aide amicale qu'elle n'a cessé de nous fournir.

SUR DEUX NOUVELLES FAMILLES DE COMPOSES MINERAUX

LES OXYHALOGENURES ET LES HALOGENO-CARBONATES DE BARYUM ET DE STRONTIUM

SOMMAIRE

INTRODUCTION ..... page 1

CHAPITRE I

Les oxyhalogénures de baryum et de strontium 3

I - Travaux antérieurs 4

II - Produits de départ 6

III - Méthode expérimentale 7

IV - Identification et étude des phases obtenues 8

A - Etude radiocristallographique 9

1) Phases M_4OX_6 9

a) Spectres de poudres - Paramètres - Groupe spatial 9

b) Structure cristalline de Ba_4OCl_6 11

2) Phases $M_9O_5X_8$ 15

B - Etude de quelques propriétés chimiques 16

CHAPITRE II

Les halogéno-carbonates de baryum et de strontium 19

I - Travaux antérieurs 20

II - Produits de départ - Méthode expérimentale 21

III - Identification et propriétés des halogéno-carbonates 22

A - Systèmes BaX_2 - $BaCO_3$ (X = Cl, Br, I) 22

1) Etude radiocristallographique 22

2) Etude de quelques propriétés 24

a) Etude thermogravimétrique 24

b) Etude par spectrographie infrarouge 25

B - Systèmes SrX_2 - $SrCO_3$ (X = Cl, Br, I) 26

1) Le système binaire SrI_2 - $SrCO_3$ 26

2) Le système binaire $SrBr_2$ - $SrCO_3$ 26

3) Le système binaire $SrCl_2$ - $SrCO_3$ 27

IV - Etude de la miscibilité en phase solide des halogéno-carbonates de même structure 29

A - Etude isotherme des systèmes pseudo-quaternaires $BaCl_2$ - $BaBr_2$ - $SrCl_2$ - $SrBr_2$ et $BaBr_2$ - BaI_2 - $SrBr_2$ - SrI_2 30

1) Détermination à 600°C du diagramme d'équilibre $BaCl_2$ - $BaBr_2$ - $SrCl_2$ - $SrBr_2$ 31

2) Détermination à 450°C du diagramme d'équilibre $BaBr_2$ - BaI_2 - $SrBr_2$ - SrI_2 31

B - Etude à 600°C du système $BaCl_2$ - $BaBr_2$ - $BaCO_3$ - $SrCl_2$ - $SrBr_2$ - $SrCO_3$ 32

1) Mode de représentation 32

2) Système ternaire $SrCl_2$ - $SrBr_2$ - $SrCO_3$ 34

a) Etude de la droite $Sr(Cl_{1-x}Br_x)_{4/3}(CO_3)_{1/3}$ 34

b) Etude de la droite $Sr(Cl_{1-x}Br_x)_{6/4}(CO_3)_{1/4}$ 34

3) Système pseudo-quaternaire $SrCl_2$ - $BaCl_2$ - $BaCO_3$ - $SrCO_3$ 35

4) Système ternaire $BaCl_2$ - $BaBr_2$ - $BaCO_3$ 36

5) Système pseudo-quaternaire $SrBr_2$ - $BaBr_2$ - $BaCO_3$ - $SrCO_3$ 37

6) Etude de la droite $Sr_{1-y}Ba_y(Cl_{1-x}Br_x)_{4/3}(CO_3)_{1/3}$ - (x = y) 37

7) Etude de la droite $Sr_{1-y}Ba_y(Cl_{1-x}Br_x)_{4/3}(CO_3)_{1/3}$ - (y = 1-x) 38

C - Etude à 450°C du système $BaBr_2$ - BaI_2 - $BaCO_3$ - $SrBr_2$ - SrI_2 - $SrCO_3$ 40

D - Conclusions 41

CHAPITRE III

Conclusions générales 42

De très nombreux oxyhalogénures de structures très diverses ont été mis en évidence pour les éléments de transition ou certains éléments des sous-groupes III, III B, IV B ou V B, l'étude de leurs propriétés chimiques se révélant souvent extrêmement féconde. Nous ne citerons pour mémoire que les travaux relatifs aux oxyhalogénures d'aluminium et de fer effectués au laboratoire respectivement par P. HAGENMULLER et J. ROUXEL, puis P. HAGENMULLER, J. PORTIER et leurs collaborateurs.

Si de nombreux hydroxyhalogénures alcalino-terreux ont été préparés à partir de solutions aqueuses, les études de systèmes halogénure - oxyde sont en revanche extrêmement rares par voie sèche. Cette lacune s'explique aisément par les difficultés de manipulation qu'entraîne l'hygroscopicité marquée des halogénures alcalino-terreux.

Si on tient compte du nombre élevé d'oxyhalogénures de plomb divalent connus et de la proximité des ions Pb^{2+}, Sr^{2+} et Ba^{2+}, on pouvait s'attendre cependant à ce que l'action des halogénures de strontium et de baryum sur l'oxyde correspondant donnât naissance à des composés analogues. Ce souci d'identifier d'éventuels oxyhalogénures s'est greffé en fait sur les problèmes posés par l'identification des phases obtenues lors de l'oxydation ménagée par voie sèche de l'iodure de baryum ou de strontium par l'iodate ou le periodate correspon-

dant. Les phases obtenues dont certaines appartenaient au système BaI_2 - BaO, nous ont amené dans un but de généralisation à nous intéresser parallèlement aux systèmes donnés par le chlorure et le bromure puis à remplacer le baryum par le strontium.

Le souci d'identifier les produits résultant de la carbonatation des oxyhalogénures obtenus nous a conduit également à étudier les systèmes binaires SrX_2 - $SrCO_3$ et BaX_2 - $BaCO_3$, mettant ainsi en évidence des familles inédites d'halogéno-carbonates.

Chapitre I

LES OXYHALOGENURES DE STRONTIUM ET DE BARYUM

I - TRAVAUX ANTERIEURS

Les seuls travaux connus relatifs aux oxyhalogénures alcalino-terreux datent de la fin du XIX° et du début du XX° siècles. Ils sont fragmentaires et parfois contradictoires. Ils ont été effectués pour la plupart par voie aqueuse, conduisant ainsi à des composés hydratés.

C'est ainsi que pour le baryum sont signalés :

- par F.A. SCHREINEMAKERS (1) et E. BECKMANN (2) un oxychlorure hydraté $BaCl_2$, BaO, $5H_2O$,

- par E. BECKMANN (2), J. MILIKAN et F.A. SCHREINEMAKERS (3), puis E. TASSILY (4) un oxybromure hydraté $BaBr_2$, BaO, $5H_2O$,

- par J. MILIKAN (5) et E. BECKMANN (2) un oxyiodure hydraté BaI_2, BaO, $9H_2O$.

Pour le strontium, ont été préparés par voie aqueuse :

- un oxychlorure hydraté $SrCl_2$, SrO, $9H_2O$ par J. MILIKAN (5),

- un oxybromure hydraté $SrBr_2$, SrO, $9H_2O$ par J. MILIKAN (5) et E. TASSILY (4),

- deux oxyiodures, SrI_2, 2SrO, $9H_2O$ par J. MILIKAN (5) et et $2SrI_2$, 5SrO, $30H_2O$ par E. TASSILY (4). L'existence de ces deux composés est d'ailleurs contestée par ASPELUND (6), qui identifie un

oxyiodure de composition différente, SrI_2, SrO, 9 H_2O.

Les études par voie sèche se limitent en fait au travail de B. NEUMANN, C. KRÖGER et H. JÜTNNER (7) qui, après analyse thermique des systèmes MCl_2 - MO (M = Ca, Sr, Ba) signalent l'existence probable des oxychlorures suivants :

- pour le baryum : $BaCl_2$, 3 BaO et $BaCl_2$, 2 BaO,
- pour le strontium : 4 $SrCl_2$, SrO et $SrCl_2$, SrO,
- pour le calcium : 4 $CaCl_2$, CaO.

II - PRODUITS DE DEPART

A l'exception des fluorures les halogénures de baryum et de strontium sont hygroscopiques et de ce fait commercialisés sous forme d'hydrates. BaI_2 est monohydraté, $BaCl_2$, $BaBr_2$, SrI_2 dihydratés, $SrCl_2$ et $SrBr_2$ hexahydratés. Nous les avons deshydratés par chauffage sous vide dynamique à température progressivement croissante jusqu'à une température de 350 ou 400°C. La dessiccation des iodures doit être conduite avec beaucoup de précautions en raison de la grande aisance avec laquelle ces composés s'hydrolysent (à l'air les iodures hydratés dégagent lentement de l'iode même à température ordinaire).

Les halogénures anhydres ainsi obtenus sont conservés sous vide dans les appareils ayant servi à leur dessiccation, que leur forme et leur miniaturisation permettent d'introduire en boîte à gants. Ces composés ne peuvent pas en effet être manipulés à l'air libre sans s'hydrater.

Les oxydes SrO et BaO sont obtenus par calcination sous vide, à 1000°C du carbonate de strontium pur, à 950°C du carbonate de baryum pur en présence d'une quantité stœchiométrique de carbone :

$$BaCO_3 + C \longrightarrow BaO + 2\,CO\uparrow$$

III - METHODE EXPERIMENTALE

Des mélanges MX_2 - MO sont effectués en toutes proportions par pesées et broyages prolongés en boîte sèche munie d'une balance de précision sensible au 1/10 de mg. Ces mélanges sont ensuite chauffés dans une nacelle d'or à des températures voisines du point de fusion de l'halogénure, en atmosphère d'azote pur et anhydre. La figure 1 représente l'appareil utilisé. Il se compose d'un tube laboratoire en mullite de 50 mm de diamètre placé à l'intérieur d'un four maintenu à la température désirée par régulation automatique. Les pièces de verre soudées aux extrémités du tube permettent soit de faire le vide avant l'introduction du gaz soit de balayer le tube par un courant gazeux. L'azote R utilisé est desséché et débarassé des traces de CO_2 ou d'oxygène susceptibles de le souiller par passages successifs dans une colonne à anhydride phosphorique et dans un piège maintenu à température de l'azote liquide. On vérifie par pesée avant et après chauffage que la masse du mélange réactionnel reste constante. Les réactions sont complètes après environ 12 heures de chauffe.

L'étude systématique des produits de réaction a été effectuée par analyse radiocristallographique à l'aide d'un spectrogoniomètre Philips muni d'une chambre étanche et d'un compteur à scintillations.

IV - IDENTIFICATION ET ETUDE DES PHASES OBTENUES

L'étude des divers diffractogrammes a permis de mettre en évidence pour l'ensemble des systèmes binaires MX_2 - MO :

- six phases de composition M_4OX_6 (Ba_4OCl_6, Ba_4OBr_6, Ba_4OI_6, Sr_4OCl_6, Sr_4OBr_6, Sr_4OI_6),
- trois phases de composition $M_9O_5X_8$ ($Ba_9O_5I_8$, $Ba_9O_5Br_8$ et $Sr_9O_5I_8$).

Tous ces nouveaux composés se présentent sous forme de poudres blanches, bien cristallisées, lorsqu'ils sont préparés à température suffisamment élevée. Bien que moins hygroscopiques que les halogénures correspondants ils doivent être manipulés en atmosphère rigoureusement anhydre. Comme dans le cas des halogénures l'hygroscopicité croît de l'oxychlorure à l'oxyiodure. Elle croît également avec la teneur des phases en halogène.

Si les trois phases $M_9O_5X_8$ se décomposent avant de fondre, les six phases M_4OX_6 ont par contre un point de fusion congruente.

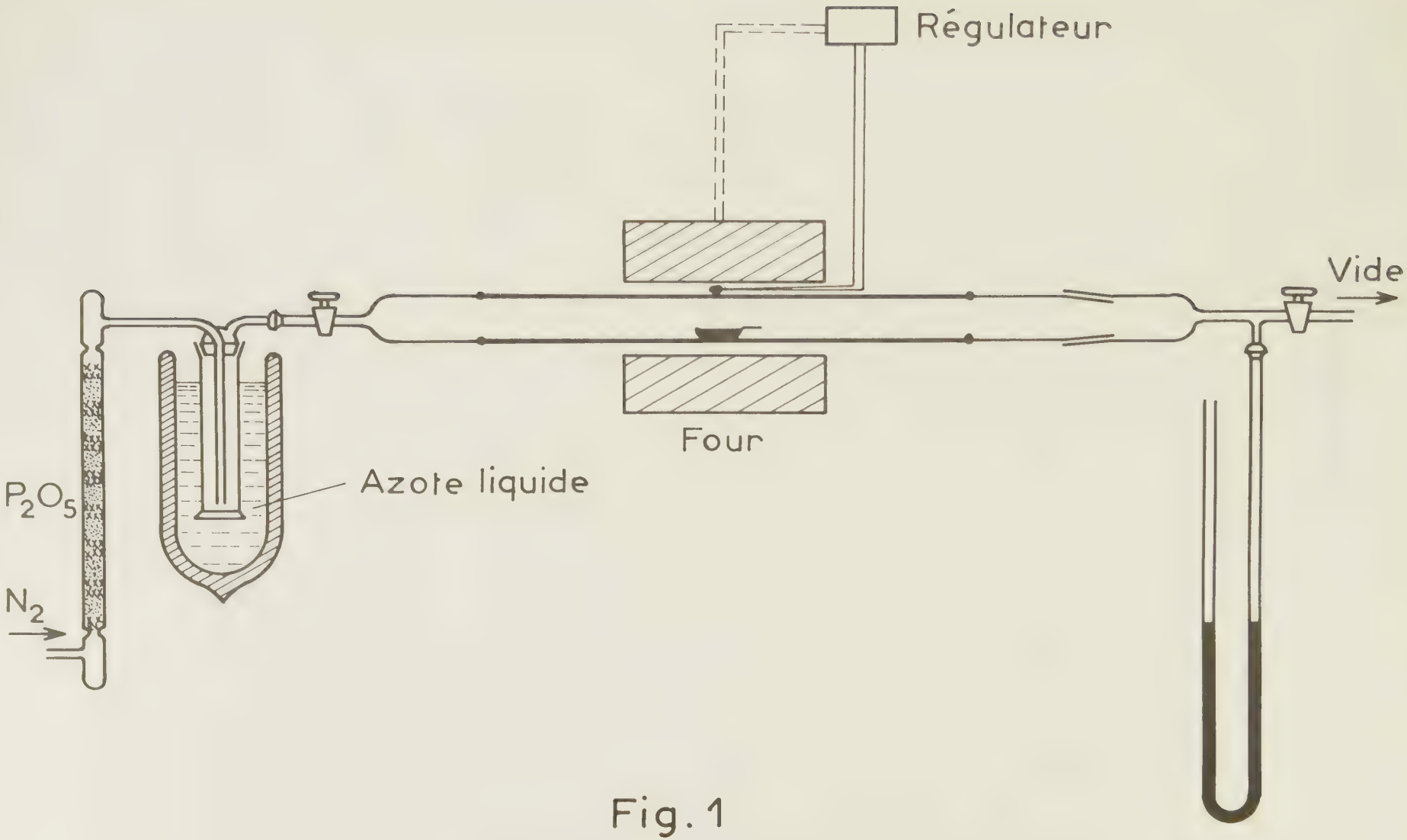

Fig. 1

A - Etude radiocristallographique

1) Phases M_4OX_6

a) Spectres de poudre - Paramètres - Groupe spatial

La similitude des spectres X de poudre laissait supposer que les six oxyhalogénures M_4OX_6 étaient isotypes. Cette hypothèse devait être confirmée par l'étude de leur miscibilité à l'état solide. Cette étude effectuée à 600°C a montré en effet que d'une part la substitution strontium - baryum était totale et qu'il y avait d'autre part substitution complète entre anions halogénures voisins. Une substitution simultanée et totale strontium - baryum et chlore - brome ou brome - iode est également possible. La miscibilité est par contre extrêmement limitée pour les phases Sr_4OCl_6 et Sr_4OI_6, Ba_4OCl_6 et Ba_4OI_6, propriété que laissait d'ailleurs prévoir la forte différence de rayon des ions Cl^- et I^- (0,39 Å dans la classification d'Ahrens).

Par conséquent l'obtention d'un monocristal de Ba_4OCl_6 par fusion à 1000°C suivie de refroidissement lent devait donc permettre de déterminer non seulement les caractères cristallographiques de ce composé mais aussi d'en déduire ceux des cinq phases homologues.

Des diagrammes de Laue effectués par transmission ont montré que Ba_4OCl_6 cristallise dans le système hexagonal.

Les diagrammes de cristal tournant ont donné une valeur approchée des paramètres de la maille. Ces valeurs ont ensuite été affinées par indexation du spectre de poudre. Ainsi précisées ce sont alors les suivantes :

$$a = b = 9,97 \pm 0,01 \text{ Å}$$
$$c = 7,49 \pm 0,01 \text{ Å}$$

Nous avons relevé les conditions d'existence des diverses taches de diffraction sur les rétigrammes effectués autour de l'axe O z. Une seule règle a été mise en évidence : les indices de Miller relatifs aux plans $h\,h\,\bar{2}h\,l$ sont tels que

$$h\,h\,\bar{2}h\,l \quad : \quad l = 2n$$

Cette règle correspond aux groupes spatiaux D_{6h}^4, $P6_3/mmc$, D_{3h}^4, $P\bar{6}2c$ ou C_{6v}^4, $P6_3mc$. L'ambiguité devait être ultérieurement levée par la détermination de la structure de Ba_4OCl_6, le groupe spatial finalement choisi étant $P6_3mc$.

Les paramètres des autres phases ont été calculés à partir des spectres de poudre, spectres réalisés à l'aide d'une chambre Debye-Scherrer avec la radiation Kα du cuivre. Le germanium a servi d'étalon interne.

Les densités mesurées dans le bromobenzène par la méthode de poussée hydrostatique mise au point par L. RABARDEL, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER (8) impliquent deux motifs M_4OX_6 par maille.

L'ensemble de ces résultats est reporté aux tableaux I et II. On peut remarquer pourle baryum comme pour le strontium que la concordance entre densité calculée et densité mesurée des oxyhalogénures diminue légèrement de l'oxychlorure à l'oxyiodure. Cette remarque peut raisonnablement s'expliquer par l'hygroscopicité croissante de ces composés.

Aucune structure de type M_4OX_6 n'ayant été étudiée jusqu'ici il nous a paru intéressant de déterminer la structure cristalline des six nouveaux oxyhalogénures. Notre choix s'est porté pour cette étude sur l'oxychlorure de baryum. Seuls en effet les cristaux de Ba_4OCl_6 peuvent être exposés assez longuement à l'air libre sans s'hydrater.

Tableau I

Ba_4OCl_6			Ba_4OBr_6			Ba_4OI_6		
a = 9,97 ± 0,01 Å c = 7,49 ± 0,01 Å			a = 10,25 ± 0,01 Å c = 7,85 ± 0,01 Å			a = 10,88 ± 0,01 Å c = 8,35 ± 0,01 Å		
$d_{exp.}$ = 3,98	$d_{calc.}$ = 4,01		$d_{exp.}$ = 4,76	$d_{calc.}$ = 4,86		$d_{exp.}$ = 5,04	$d_{calc.}$ = 5,15	
h k l	d_{hkl}	I/I_o	h k l	d_{hkl}	I/I_o	h k l	d_{hkl}	I/I_o
1 0 0	8,65	34	1 0 0	8,85	17			
1 0 1	5,69	10	1 0 1	5,88	5	1 0 1	6,26	3
2 0 0	4,32	62	1 1 0	5,15	4	1 1 0	5,43	4
0 0 2	3,75	100	2 0 0	4,42	15	2 0 0	4,71	3
2 0 1			0 0 2	3,92	26	0 0 2	4,22	8
1 1 2	2,997	32	2 0 1	3,87	60	2 0 1	4,09	17
2 1 1			1 0 2	3,62	7	1 0 2	3,83	13
3 0 0	2,880	10	2 1 1	3,09	82	2 1 1	3,26	88
2 0 2	2,843	46	3 0 0	2,94	100	3 0 0	3,13	100
3 0 1	2,691	35	3 0 1	2,77	72	3 0 1	2,93	67
2 2 0	2,494	59	2 2 0	2,57	84	2 2 0	2,716	74
2 1 2	2,470	18	1 0 3	2,51	30	1 0 3	2,686	14
1 0 3	2,415	13	3 0 2	2,365	3	2 0 3	2,410	14
3 1 0	2,399	6	1 1 3	2,331	3	2 2 2	2,283	4
3 0 2	2,286	4	2 0 3	2,258	25	1 3 2	2,210	6
3 1 1			2 2 2	2,150	12	3 2 0	2,164	3
2 0 3	2,173	23	3 2 0	2,043	3	3 2 1	2,092	11
2 2 2	2,078	23	3 2 1	1,974	15	4 1 0	2,056	10
4 0 1			4 1 0	1,941	10	4 1 1	1,997	8
3 1 2	2,021	3	4 1 1	1,888	17	3 2 2	1,922	14
2 1 3	1,982	7	3 2 2	1,801	5	5 0 1	1,839	15
3 2 0			4 1 2	1,740	13	3 3 0	1,811	24
3 2 1	1,917	6	5 0 1	1,726	7	5 0 2	1,714	24
3 0 3	1,886	7	3 3 0	1,702	15	3 3 2	1,662	10
4 1 0			3 0 4	1,629	10	6 0 0	1,570	5
0 0 4	1,875	6	5 0 2	1,615	20	6 0 1	1,542	3
4 0 2			0 0 5	1,570	12	4 3 1	1,524	8
1 0 4	1,829	11	4 1 3	1,552	7	5 2 0	1,507	10
4 1 1			2 0 5	1,486	8	2 5 1	1,484	14
3 1 3	1,728	4	6 0 0	1,478	4			
5 0 0			5 0 3	1,468	4			
4 1 2	1,684	6	6 0 1	1,450	6			
5 0 1			3 3 3	1,430	6			
3 3 0	1,663	4	2 1 5	1,421	8			

Tableau II

Sr_4OCl_6			Sr_4OBr_6			Sr_4OI_6		
a = 9,44 ± 0,01 Å c = 7,18 ± 0,01 Å			a = 9,82 ± 0,01 Å c = 7,51 ± 0,01 Å			a = 10,45 ± 0,01 Å c = 8,01 ± 0,01 Å		
$d_{exp.}$ = 3,44	$d_{calc.}$ = 3,47		$d_{exp.}$ = 4,38	$d_{calc.}$ = 4,47		$d_{exp.}$ = 4,79	$d_{calc.}$ = 4,94	
h k l	d_{hkl}	I/I_o	h k l	d_{hkl}	I/I_o	h k l	d_{hkl}	I/I_o
1 0 0	8,18	46	1 0 0	8,53	16			
1 0 1	5,40	10	1 1 0	4,91	6	1 1 0	5,23	7
2 0 0	4,09	63	2 0 0	4,24	8	0 0 2	4,02	4
0 0 2	3,59	23	0 0 2	3,75	12	2 0 1	3,93	12
2 0 1	3,56	100	2 0 1	3,70	23	1 0 2	3,67	19
1 0 2	3,30	4	1 0 2	3,43	13	2 0 1	3,43	9
2 1 0	3,09	5	2 1 0	3,22	1	2 1 1	3,15	100
1 1 2	2,86	2	1 1 2	2,98	5	2 0 2	3,02	72
2 1 1	2,84	62	2 1 1	2,95	96	3 0 1	2,83	52
3 0 0	2,73	14	2 0 2	2,82	100	2 2 0	2,61	57
2 0 2	2,70	73	3 0 1	2,65	69	1 0 3	2,568	29
3 0 1	2,55	76	2 2 0	2,456	72	3 1 0	2,509	3
2 2 0	2,362	92	1 0 3	2,405	25	2 0 3	2,307	12
1 0 3	2,298	16	3 1 0	2,359	4	3 2 1 0 0 4	2,005	16
3 1 0	2,268	6	2 0 3	2,165	16			
3 1 1	2,162	2	2 2 2	2,054	7	4 1 0 4 0 2	1,971	6
2 0 3	2,065	20	4 0 1	2,046	7			
2 2 2	1,972	27	3 1 2	2,002	4	4 1 1	1,916	9
3 1 2	1,916	4	2 1 3	1,979	4	3 2 2	1,846	14
2 1 3	1,893	5	3 2 1	1,888	12	4 1 2 5 0 1	1,769	21
3 2 0	1,875	9	4 1 0 4 0 2	1,855	7			
3 2 1	1,814	10				3 3 0	1,741	18
3 0 3	1,799	7	1 0 4	1,836	4	5 0 2	1,647	13
4 1 0	1,785	4	4 1 1	1,806	13	3 3 2	1,596	4
4 0 2	1,779	6	3 2 2	1,736	10	5 1 1	1,592	4
4 1 1	1,731	17	2 0 4	1,722	6	2 0 5 6 0 0	1,507	8
3 2 2	1,663	5	4 1 2	1,664	17			
3 1 3	1,648	3	3 3 0	1,639	11	4 3 1	1,462	9
4 1 2	1,596	8	2 1 4 4 0 3	1,625	9			
3 3 0	1,576	34						
4 0 3	1,557	12	5 0 2	1,552	8			

b) Structure cristalline de Ba_4OCl_6

Le cristal étudié avait la forme d'un prisme hexagonal à peu près régulier de 1 mm de long pour une section dont le rayon était d'environ R = 0,02 mm.

Les clichés relatifs aux plans réciproques ((h k l)), (l = 0, 1, 2, 3), ont été effectués à l'aide d'une chambre de Weissenberg munie d'un dispositif d'intégration (rayonnement utilisé : Kα du cuivre).

A partir des diagrammes de Weissenberg nous avons déterminé l'intensité diffractée par chaque famille de plans en mesurant le noircissement des taches à l'aide d'un microdensitomètre Vassy MD 3.

Outre la correction par le facteur de Lorentz-polarisation des corrections d'absorption se sont avérées nécessaires ; le coefficient d'absorption linéaire μ de Ba_4OCl_6 pour la raie Kα du cuivre est en effet égal à 1055 cm^{-1}, ce qui en assimilant le cristal à un cylindre de 0,04 mm de diamètre implique une valeur de μR égale à 2,11.

Les facteurs de structure observés sont donnés alors par la relation :

$$F_{o\,(hkl)} = \sqrt{\frac{I_{o\,(hkl)} \cdot A^*}{Lp}}$$

Le facteur de correction d'absorption A^* est fourni par les Tables Internationales (9). Le facteur d'échelle k qui rattache F_o aux facteurs de structure calculés $F_{c\,(hkl)}$ répond à la relation :

$$k = \frac{\Sigma\, |F_c|}{\Sigma\, F_o}$$

Les facteurs de diffusion atomique pour Ba^{2+} et Cl^- sont ceux donnés par les Tables Internationales, pour O^{2-} ceux calculés pa. T. SUZUKI (10).

La détermination de la projection :

$P(u\,v\,0) = \frac{1}{S} \sum_h \sum_k |F_o(h\,k\,0)|^2 . \cos 2\pi (h\,u + k\,v)$ de la fonction de Patterson sur le plan (0 0 1), obtenue au photosommateur de von Eller et représentée à la figure 2, a permis de préciser les cotes x et y des atomes de baryum : l'un occupe une position à deux équivalents $(\frac{1}{3} ; \frac{2}{3})$ et l'autre une position à six équivalents (0,19 ; 0,38).

Un premier calcul effectué sur I. B. M. 1130 révèle un bon accord entre les 31 facteurs de structure observés et calculés dans le plan (h k 0). Le coefficient de reliabilité $R = \frac{\sum k|F_o| - |F_c|}{\sum k|F_o|}$ est en effet égal à R = 0,26.

En supposant que le baryum, atome lourd, impose son signe à la grande majorité des facteurs de structure, la projection de la densité électronique $\rho(x\,y\,0)$ sur le plan (0 0 1) a été obtenue par une transformée de Fourier des facteurs de structure observés, réalisée au photosommateur (figure 3) .

$$\rho(x\,y\,0) = \frac{1}{S} \sum_h \sum_k F_{(h\,k\,0)} . \cos 2\pi (h\,x + k\,y)$$

Cette projection a permis de déterminer les cotes x et y des atomes de chlore.

La figure 4 représente la synthèse de Fourier effectuée avec les valeurs des différences $(F_o - F_{c\ baryum})$. Elle élimine les pics dus au baryum, confirmant les positions choisies pour le chlore (Cl_1 : x = 0,133, y = 0,266 et Cl_2 : x = 0,465, y = 0,930) et permet, moins nettement cependant, de placer l'oxygène en position $(\frac{1}{3} , \frac{2}{3})$. L'abaissement du coefficient de reliabilité pour le plan (h k 0) à la valeur R = 0,15 confirme le bien fondé de ces hypothèses.

La détermination des cotes z des atomes résulte d'une combinaison de considérations géométriques et de la méthode de choix et d'erreur. Le groupe spatial finalement retenu est $P6_3mc$, le calcul révélant alors un excellent accord entre les 136 facteurs de structure observés et calculésdans les plans (h k 0), (h k 1), (h k 2) et (h k 3). Le

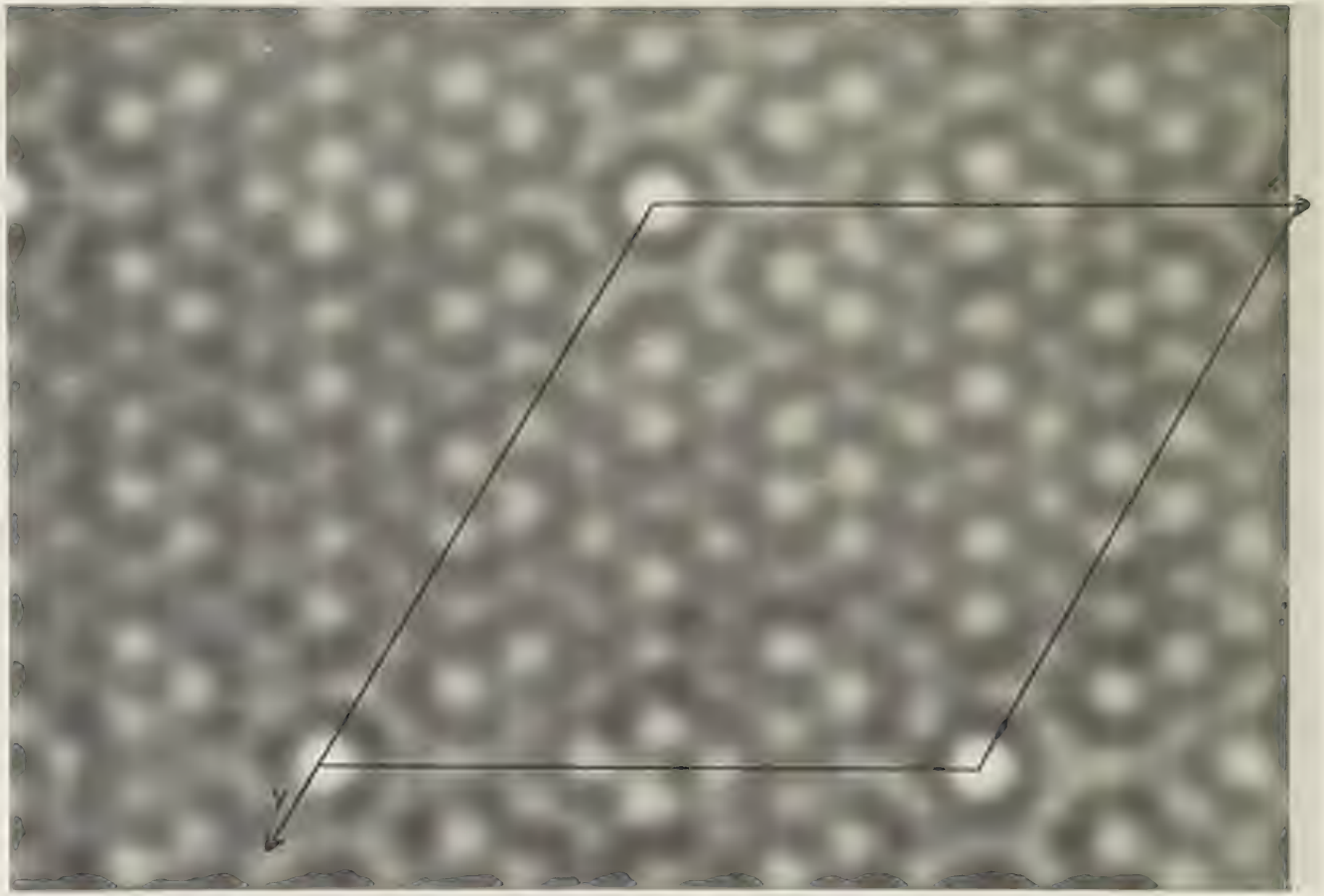

Fig. 2

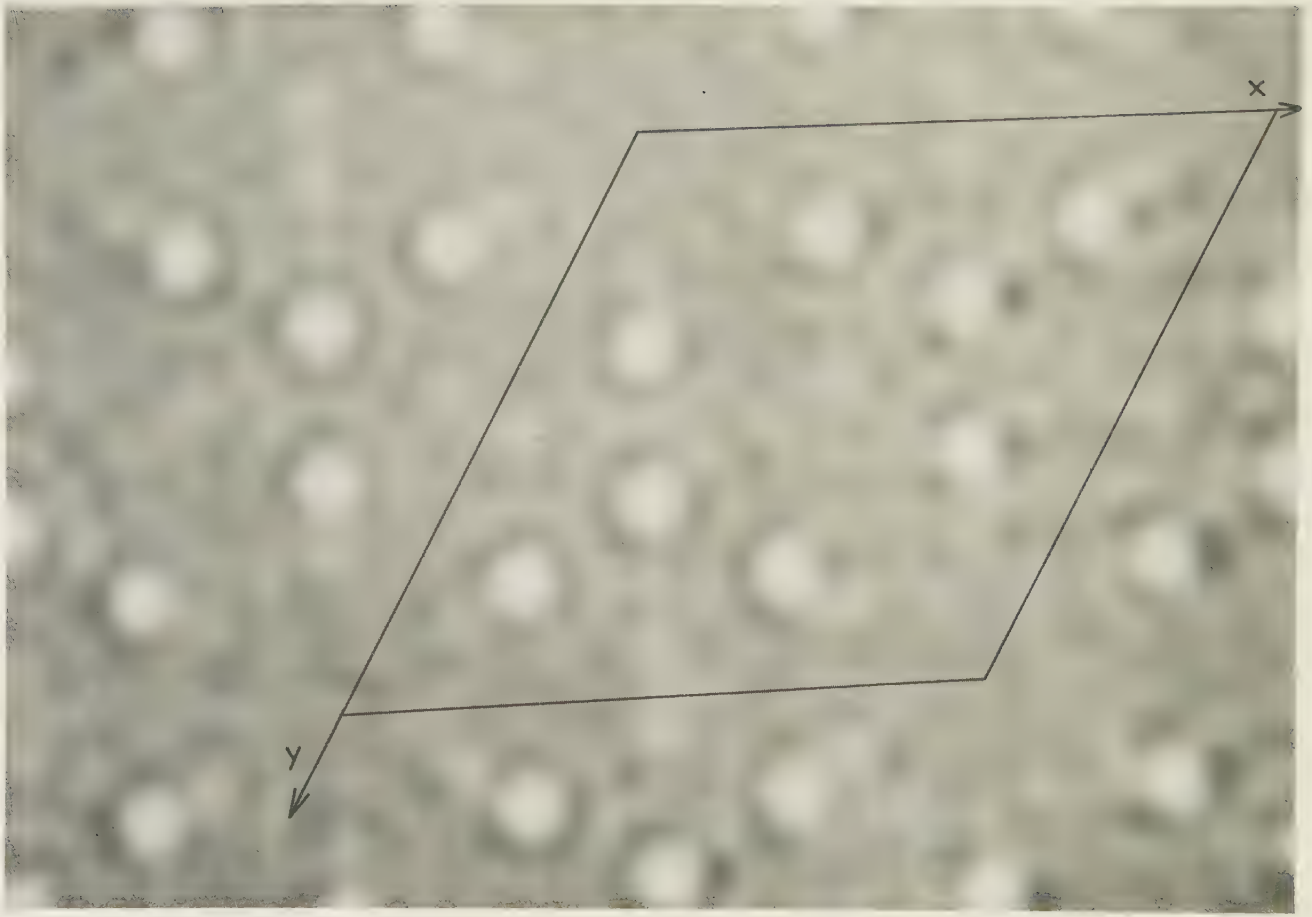

Fig. 3

Fig. 4

coefficient de reliabilité est égal à R = 0,126.

Une série de cycles d'affinement par la méthode des moindres carrés, effectués sur I.B.M. 7090, a permis d'abaisser sa valeur à R = 0,052.

Les coordonnées réduites des divers atomes sont rassemblées au tableau III, les distances interatomiques les plus courtes au tableau IV. Le tableau V permet une comparaison entre facteurs de structure observés et calculés.

La projection de la structure de Ba_4OCl_6 suivant l'axe O z est représentée à la figure 5. Les coordonnées réduites qui y sont portées sont multipliées par 100. Nous avons distingué les deux types d'atomes de baryum (Ba_1 en position à six équivalents et Ba_2 en position à deux équivalents) et les deux types d'atomes de chlore (Cl_1 et Cl_2 tous deux en position à six équivalents).

La structure peut être décrite comme résultant de l'imbrication étroite des deux sites différents du baryum.

Le polyèdre relatif à l'atome Ba_1 est constitué de sept atomes de chlore et d'un atome d'oxygène (fig. 6). Le baryum est au centre d'un prisme droit quasi-régulier, dont la hauteur est orientée suivant une direction u perpendiculaire à O x et faisant avec le plan x O y un angle d'environ 25°. Les six sommets des deux triangles isocèles qui en forment les bases sont respectivement occupés par cinq atomes de chlore (Cl_{1_1}, Cl_{1_4} et Cl_{1_5} de cote z = - 0,11, Cl_{2_1} et Cl_{2_2} de cote z = - 0,30) et un atome d'oxygène. Les distances baryum - chlore varient de 3,38 à 3,06 Å. Les deux autres atomes de chlore (Cl_{2_4} et Cl_{2_5}) sont situés à 3,25 Å du baryum, les directions des liaisons étant presque perpendiculaires à deux faces du prisme. Au-delà de la troisième face du prisme, mais à une distance beaucoup plus grande du baryum (4,63 Å) est situé un autre atome de chlore, Cl_{1_1} de cote z = - 0,61.

Le polyèdre relatif à l'atome de baryum Ba_2 est constitué de neuf atomes de chlore et d'un atome d'oxygène (fig. 7). Le baryum

Atome	Position	x	y	z	B (en $\AA^2$)
Ba_1	6 c	0,1955	0,3909	0,0000	1,2
Ba_2	2 b	0,3333	0,6666	0,4366	1,5
Cl_{1_1}	6 c	0,1456	0,2912	0,3926	1,8
Cl_{2_1}	6 c	0,4704	0,5300	0,7044	1,7
O	2 b	0,3333	0,6666	0,0975	0,8

Tableau III

Tableau IV

	Ba_1	-	Cl_{1_1}	3,06	Cl_{1_1}	-	Cl_{2_4}	3,61
2	Ba_1	-	Cl_{1_4}	3,14	Cl_{1_1}	-	Cl_{2_1}	3,73
2	Ba_1	-	Cl_{2_1}	3,25	Cl_{2_1}	-	Cl_{2_4}	3,88
2	Ba_1	-	Cl_{2_4}	3,38	Cl_{2_1}	-	Cl_{2_2}	4,10
	Ba_1	-	O	2,49	Cl_{1_4}	-	Cl_{1_5}	4,35
					Cl_{1_1}	-	Cl_{1_4}	4,51
3	Ba_2	-	Cl_{1_1}	3,26				
3	Ba_2	-	Cl_{2_1}	3,10	Cl_{1_1}	-	O	3,92
3	Ba_2	-	Cl_{2_4}	3,81	Cl_{2_4}	-	O	3,49
	Ba_2	-	O	2,54	Cl_{2_1}	-	O	3,76

Tableau V

h k l	F_o	F_c	h k l	F_o	F_c	h k l	F_o	F_c
1 0 0	74,1	72,5	2 1 1	117,5	114,2	7 2 2	108,0	100,8
2 0 0	150,9	150,6	3 1 1	48,2	43,7	8 2 2	17,7	24,5
3 0 0	75,6	72,2	4 1 1	131,7	125,3	9 2 2	38,4	34,9
4 0 0	85,3	80,5	5 1 1	117,5	117,0	3 3 2	111,6	113,1
5 0 0	126,3	125,0	6 1 1	16,3	22,7	4 3 2	103,4	104,9
6 0 0	113,9	110,9	7 1 1	17,3	23,7	5 3 2	107,7	107,5
7 0 0	88,0	91,8	8 1 1	61,3	53,7	6 3 2	28,2	28,2
8 0 0	80,0	79,7	9 1 1	72,7	71,6	7 3 2	90,4	92,8
9 0 0	23,8	15,8	3 2 1	93,2	92,3	4 4 2	55,4	53,4
10 0 0	61,8	64,8	4 2 1	74,3	71,6	5 4 2	40,0	40,5
1 1 0	7,2	3,9	5 2 1	175,9	177,3	6 4 2	26,7	14,4
2 1 0	55,8	51,6	6 2 1	56,7	57,9	7 4 2	22,5	19,4
3 1 0	72,6	70,4	7 2 1	62,4	65, 5	5 5 2	128,7	136,1
4 1 0	42,7	41,9	8 2 1	91,1	89,3			
5 1 0	29,6	24,9	9 2 1	12,6	14,3	1 0 3	116,7	135,3
6 1 0	70,5	69,5	4 3 1	87,8	87,3	2 0 3	202,4	230,3
7 1 0	153,9	156,0	5 3 1	119,4	119,0	3 0 3	114,2	114,7
8 1 0	35,1	32,1	6 3 1	46,1	49,2	4 0 3	150,0	152,5
9 1 0	36,2	34,6	7 3 1	105,4	110,3	5 0 3	69,6	68,3
2 2 0	307,2	354,2	5 4 1	42,6	46,5	6 0 3	40,5	42,6
3 2 0	121,1	119,3	6 4 1	16,8	19,4	7 0 3	152,7	142,9
4 2 0	84,5	85,6	7 4 1	41,0	45,3	8 0 3	72,,8	75,6
5 2 0	60,2	56,4				9 0 3	56,4	62,2
6 2 0	12,4	14,7	1 0 2	22,0	21,4	10 0 3	27,3	31,5
7 2 0	59,1	62,6	2 0 2	219,9	234,2	2 1 3	81,5	79,8
8 2 0	23,3	18,8	3 0 2	43,0	45,7	3 1 3	76,2	67,0
9 2 0	32,4	33,6	4 0 2	115,2	111,4	4 1 3	76,9	71,9
3 3 0	178,2	180,2	5 0 2	196,2	191,8	5 1 3	102,8	96,8
4 3 0	59,1	59,7	6 0 2	85,0	82,0	6 1 3	48,7	45,1
5 3 0	73,2	73,3	7 0 2	83,4	79,5	7 1 3	17,5	14,4
6 3 0	12,7	14,2	8 0 2	56,2	60,4	8 1 3	45,9	46,3
7 3 0	65,9	61,7	9 0 2	25,7	17,7	9 1 3	70,0	69,0
4 4 0	56,9	56,9	10 0 2	90,7	95,0	3 2 3	172,9	161,5
5 4 0	53,6	51,4	1 1 2	49,3	42,7	4 2 3	68,8	69,0
6 4 0	34,6	33,4	2 1 2	118,9	115,2	5 2 3	109,3	105,6
5 5 0	213,1	220,2	3 1 2	65,7	64,0	6 2 3	49,7	48,9
			4 1 2	42,7	46,2	7 2 3	47,8	46,2
1 0 1	50,3	48,4	5 1 2	48,8	47,5	8 2 3	61,8	56,8
2 0 1	219,9	226,7	6 1 2	81,0	72,7	9 2 3	32,6	44,5
3 0 1	204,5	211,6	7 1 2	102,0	99,5	4 3 3	66,6	62,7
4 0 1	152,7	154,0	8 1 2	27,2	31,2	5 3 3	113,5	108,2
5 0 1	119,1	113,1	9 1 2	46,3	47,9	6 3 3	24,4	27,5
6 0 1	73,7	69,2	2 2 2	200,9	202,7	7 3 3	104,4	104,8
7 0 1	95,5	92,7	3 2 2	101,0	95,6	5 4 3	95,0	86,1
8 0 1	38,9	37,7	4 2 2	85,0	88,7	6 4 3	50,1	50,7
9 0 1	98,7	102,7	5 2 2	37,2	41,4			
10 0 1	39,7	47,9	6 2 2	39,7	43,3			

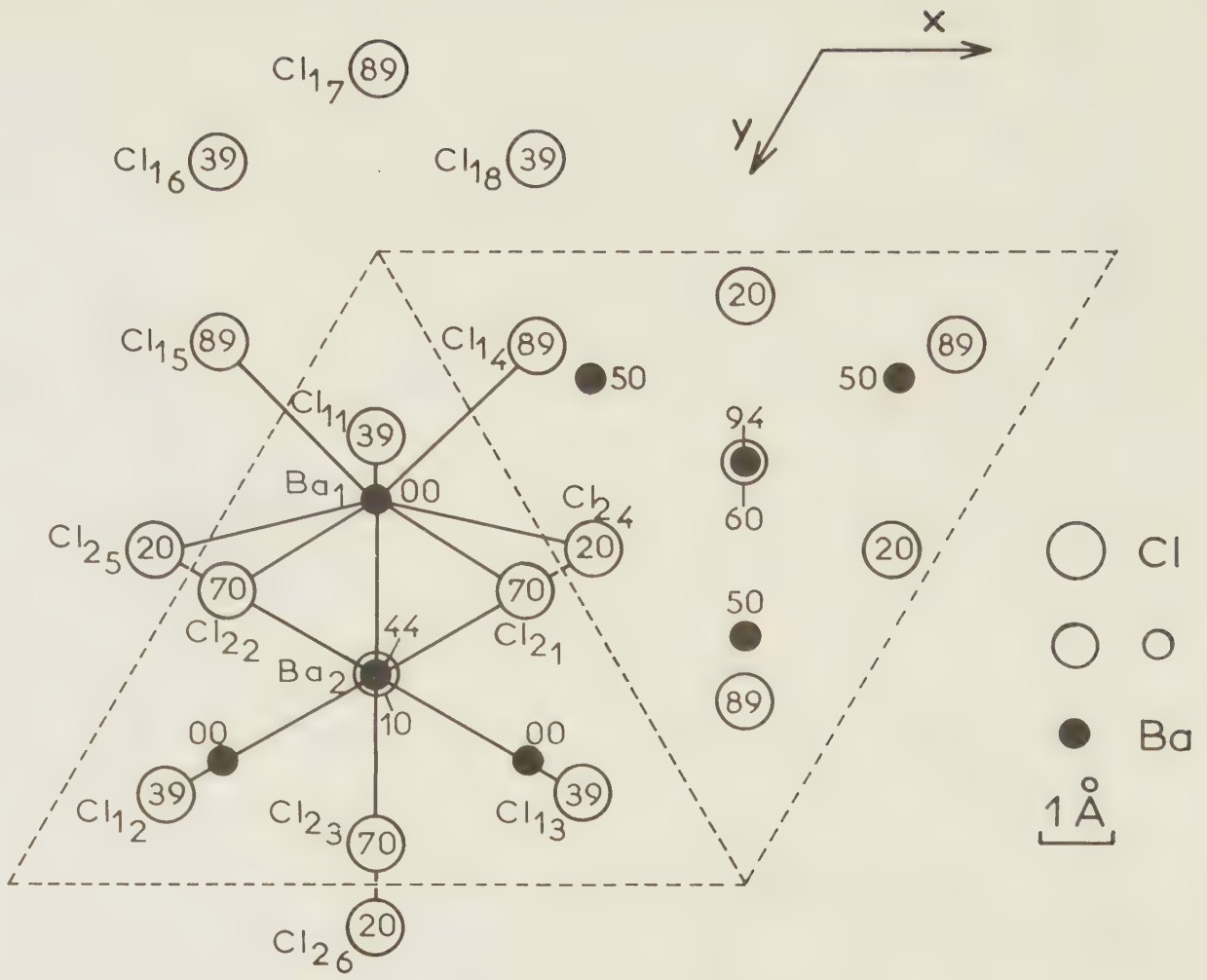
x
y
Cl17 89
Cl16 39
Cl18 39
Cl15 89
Cl14 89
Cl11 39
Ba1 00
Cl24 20
Cl25 20
70
Cl22
Cl21 70
44
Ba2
10
00
00
Cl12 39
Cl23 70
Cl13 39
Cl26 20
20
50
94
60
50
89
50 89
20
Cl
O
Ba
1 Å

Fig. 5

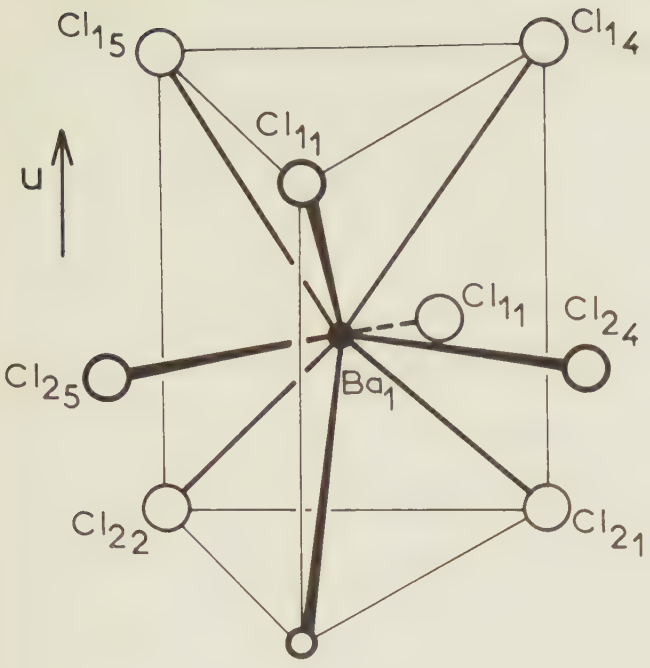

Fig. 6

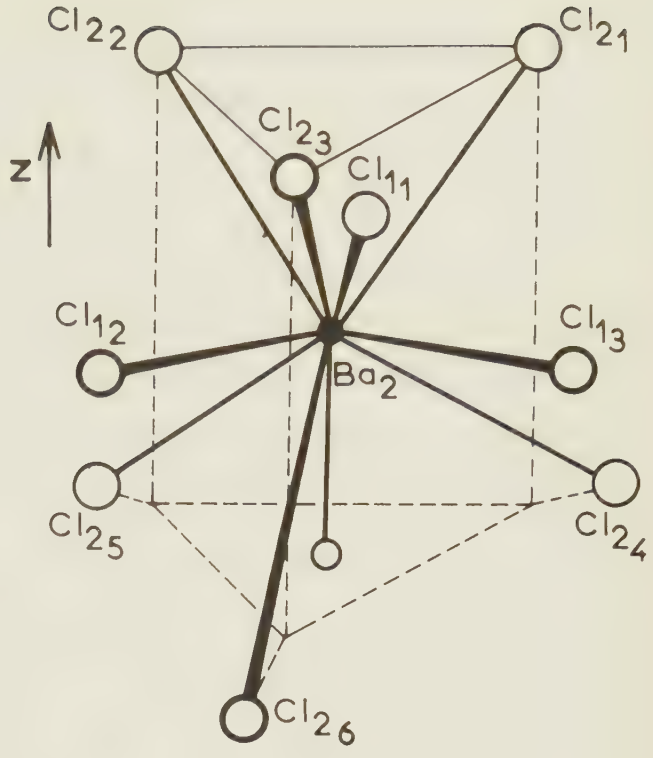

Fig. 7

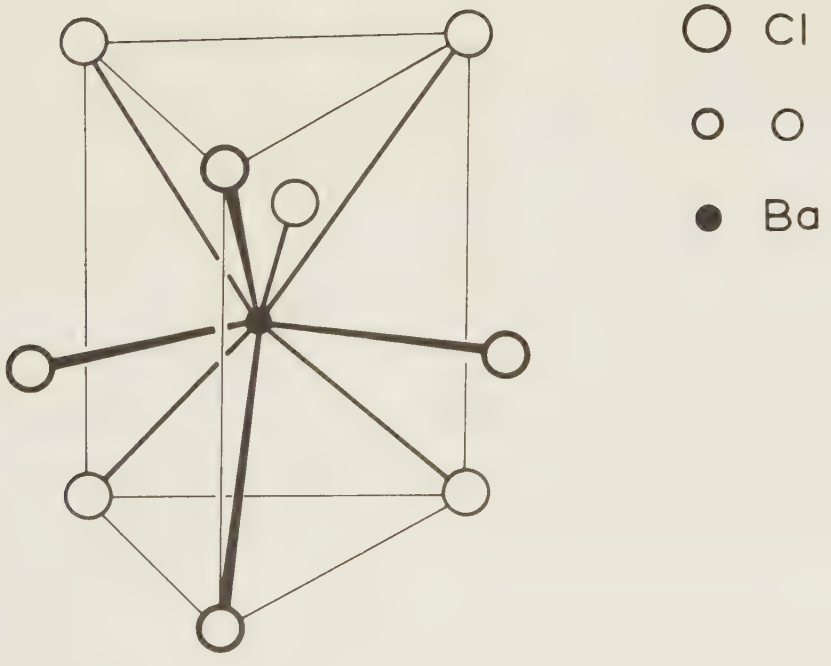

Fig. 8

est situé au centre d'un prisme dont la base inférieure est déformée et dont la hauteur est parallèle à l'axe O z. Les bases sont des triangles équilatéraux, dont les sommets sont occupés par six atomes de chlore (Cl_{2_1}, Cl_{2_2} et Cl_{2_3} pour la base supérieure, Cl_{2_4}, Cl_{2_5} et Cl_{2_6} pour la base inférieure). Les distances baryum - chlore sont respectivement de 3,10 et 3,81 Å. Dans chacun des trois plans de symétrie de ce polyèdre et à une distance de 3,26 Å un autre atome de chlore est lié au baryum. L'atome d'oxygène est situé sur son axe de symétrie, légèrement en-dessous de la base inférieure et à une distance de 2,54 Å du baryum.

Les environnements polyédriques des atomes Ba_1 et Ba_2 possèdent quatre sommets communs, trois occupés par des atomes de chlore (Cl_{1_1}, Cl_{2_4} et Cl_{2_5}), le quatrième par l'atome d'oxygène.

A la figure 8 nous avons représenté l'environnement du baryum dans la variété orthorhombique de type $PbCl_2$ du chlorure de baryum. La comparaison des figures 6, 7 et 8 montre que les deux types d'environnement du baryum dans Ba_4OCl_6 dérivent nettement de celui qu'il possède dans $BaCl_2$.

On peut remarquer dans la structure étudiée l'environnement tétraédrique presque parfait des atomes d'oxygène par les atomes de baryum (Ba_1 - O = 2,49 Å et Ba_2 - O = 2,54 Å).

On peut noter également les sites octaédriques vacants formés par les six atomes de chlore (Cl_{1_1}, Cl_{1_4}, Cl_{1_5}, Cl_{1_6}, Cl_{1_7} et Cl_{1_8}) autour de l'axe O z (axe hélicoïdal 6_3).

D'une manière générale, les distances interatomiques sont en bon accord avec les valeurs théoriques calculées à partir des rayons ioniques proposés par Ahrens (Ba - Cl = 3,16 Å, Ba - O = 2,75 Å, Cl - Cl = 3,62 Å).

2) Phases $M_9O_5X_8$

Elles sont au nombre de trois seulement. Comme nous l'avons signalé $Ba_9O_5Br_8$, $Ba_9O_5I_8$ et $Sr_9O_5I_8$ possèdent un point de fusion non congruente. Mais faute de pouvoir obtenir des monocristaux nous n'avons pas pu indexer leurs spectres de poudre (raie Kα du cuivre) qui sont reproduits au tableau VI.

La comparaison de ces diagrammes de diffraction X permettait d'envisager l'isotypie des trois phases, mais seule leur miscibilité totale à l'état solide pouvait confirmer cette hypothèse. Or si $Ba_9O_5Br_8$ et $Ba_9O_5I_8$ sont effectivement miscibles en toutes proportions et par conséquent isomorphes, tel n'est pas le cas de $Sr_9O_5I_8$, qui présente une lacune de miscibilité tant avec $Ba_9O_5I_8$ qu'avec $Ba_9O_5Br_8$. Un traitement à 550°C du mélange équimoléculaire de $Sr_9O_5I_8$ et de $Ba_9O_5I_8$ permet d'observer la formation de l'oxyde SrO et d'une phase de type M_4OX_6 de composition intermédiaire entre Sr_4OI_6 et Ba_4OI_6. Ce résultat implique la réaction suivante :

$$3\ Ba_9O_5I_8 + 3\ Sr_9O_5I_8 \longrightarrow 8\ Ba_{27/8}Sr_{5/8}OI_6 + 22\ SrO$$

Il devait être confirmé par la parfaite similitude du spectre X de l'oxyiodure obtenu et de celui que donne la synthèse directe :

$$24\ BaI_2 + 3\ BaO + 5\ SrO \longrightarrow Ba_{27}Sr_5O_8I_{48}$$

Un traitement à 550°C d'un mélange équimoléculaire de $Ba_9O_5Br_8$ et de $Sr_9O_5I_8$ conduit à une réaction analogue :

$$3\ Ba_9O_5Br_8 + 3\ Sr_9O_5I_8 \longrightarrow 8\ Ba_{27/8}Sr_{5/8}O_8I_3Br_3 + 22\ SrO$$

L'action à 550°C de $Sr_9O_5I_8$ sur $Ba_9O_5I_8$ peut s'expliquer dans le diagramme d'équilibre pseudo-quaternaire SrI_2 - BaI_2 - SrO - BaO (fig. 9).

Si x est le nombre d'atomes de baryum susceptibles d'être remplacés par le strontium, nous observons :

Tableau VI

$Ba_9O_5Br_8$		$Ba_9O_5I_8$		$Sr_9O_5I_8$	
d_{hkl}	I/I_o	d_{hkl}	I/I_o	d_{hkl}	I/I_o
6,54	19	3,93	18	3,92	7
6,34	14	3,75	24	3,74	46
3,90	21	3,47	60	3,24	100
3,73	15	3,38	43	3,13	74
3,63	41	3,18	100	2,71	49
3,29	40	2,86	64	2,59	34
3,26	100	2,68	50	2,45	22
3,09	62	2,61	5	2,296	27
2,71	46	2,55	11	2,184	2
2,57	39	2,516	15	2,152	8
2,45	17	2,431	30	2,026	12
2,427	25	2,138	5	1,959	5
2,376	4	2,125	8	1,857	13
2,321	25	2,070	3	1,799	14
2,182	7	2,038	5	1,766	7
2,151	8	1,919	17	1,752	7
2,012	8	1,864	6	1,720	5
1,959	6	1,841	14	1,699	2
1,923	4	1,792	16	1,657	6
1,862	10	1,702	8	1,621	13
1,773	13	1,686	11	1,575	6
1,739	5	1,647	24	1,543	14
1,726	9			1,488	9
1,669	5				
1,623	12				

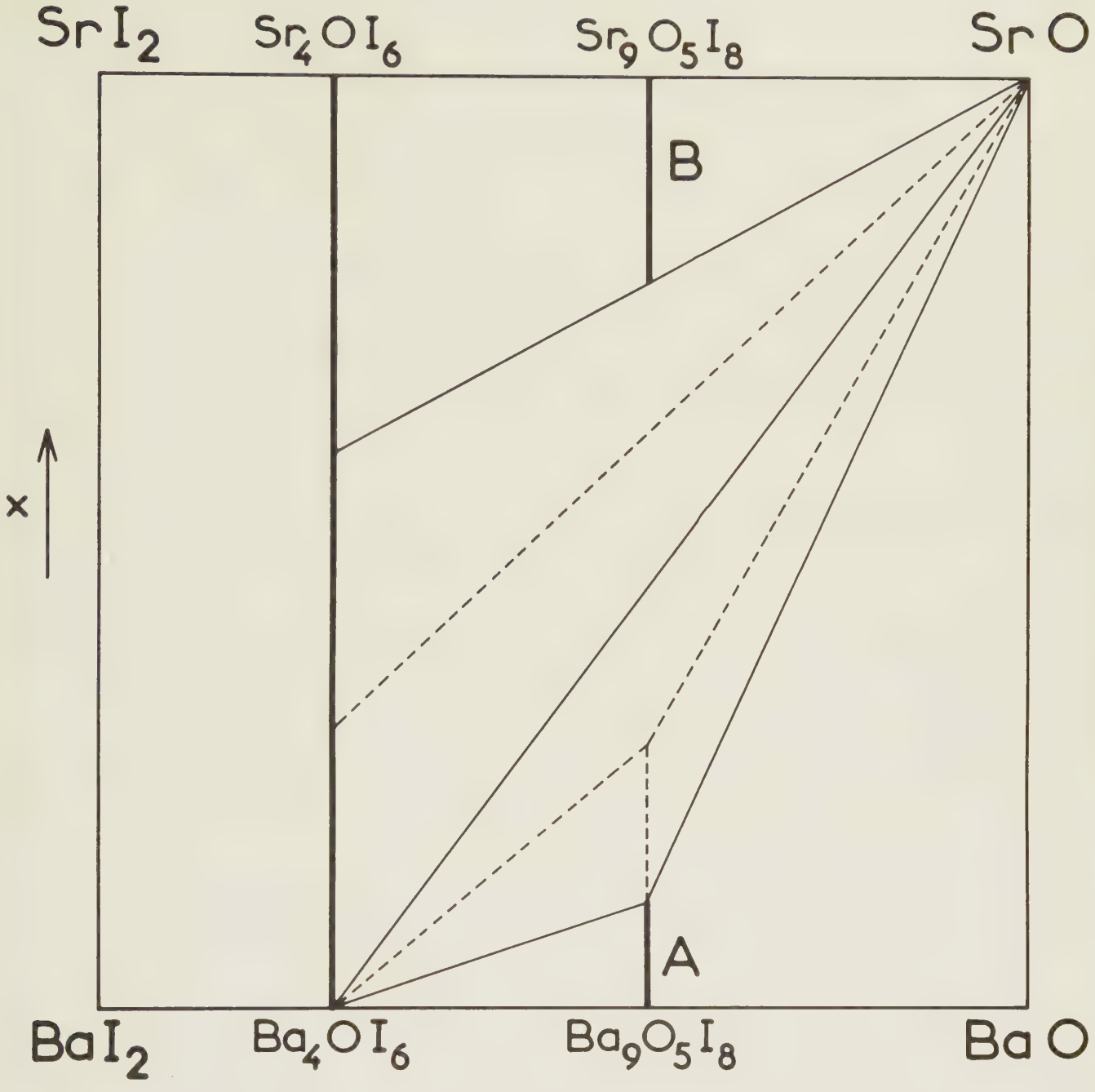

Fig. 9

a) Pour $0 < x \leqslant 1$ la formation d'une solution solide A de formule $Ba_{9-x}Sr_xO_5I_8$ isotype de $Ba_9O_5I_8$, dont la composition limite est donc $Ba_8SrO_5I_8$

b) Pour $1 < x < 7$, une lacune de miscibilité.

- Lorsque $1 < x < 3,67$: la solution solide limite coexiste avec Ba_4OI_6 et SrO.

- Pour $x = 3,67$ la solution solide a disparu. Ba_4OI_6 et SrO restent seuls en présence ; leur rapport molaire est alors égal à 4/11.

- Lorsque $3,67 < x < 7$, le couple stable est constitué par l'oxyde SrO et une solution solide $Ba_{4-y}Sr_yOI_6$ dont la composition évolue $(0 < y < 2,5)$

c) Pour $7 \leqslant x < 9$ la formation d'une solution solide B de formule $Ba_{9-x}Sr_xO_5I_8$ isotype de $Sr_9O_5I_8$.

Ces résultats ne nous permettent évidemment pas de conclure malgré une certaine analogie des spectres de diffraction X à l'isotypie de $Sr_9O_5I_8$ avec ses homologues du baryum, mais ils mettent en relief l'exiguïté du domaine d'existence des phases $M_9O_5X_8$ par rapport à celui des phases M_4OX_6.

B - <u>Etude de quelques propriétés chimiques</u>

E. B. MIRZA et H. D. KARKHANAVALA (11) puis V. V. PECHKOVSKII et A. V. SOFRONOVA (12) ont montré que l'iodure de strontium anhydre sous pression d'oxygène sec d'une atmosphère commence à s'oxyder dès 310°C avec dégagement d'iode et formation de paraperiodate de strontium suivant la réaction :

$$5\,SrI_2 + 6\,O_2 \longrightarrow Sr_5(IO_6)_2 + 4\,I_2\uparrow$$

Nous avons étudié par ailleurs l'action de l'oxygène sur

l'iodure de baryum anhydre (13) et montré par analyses thermogravimétrique et chimique que l'oxydation débute à 250°C et conduit au paraperiodate de baryum suivant la réaction :

$$5\,BaI_2 + 6\,O_2 \longrightarrow Ba_5(IO_6)_2 + 4\,I_2\uparrow$$

Il nous a donc paru intéressant d'étudier l'action de l'oxygène sur les oxyiodures mis en évidence.

D'une manière générale l'oxydation des oxyiodures débute à des températures un peu plus élevées que celles observées pour les iodures : 320°C pour Sr_4OI_6 et 360°C pour $Sr_9O_5I_8$, 300°C pour Ba_4OI_6 et 310°C pour $Ba_9O_5I_8$. Elle ne devient vraiment appréciable qu'à partir de 450°C. L'étude pondérale et l'analyse chimique montrent que dans tous les cas, après chauffe de 24 heures à 550°C, le produit obtenu est le paraperiodate correspondant :

$$10\,M_4OI_6 + 43\,O_2 \longrightarrow 8\,M_5(IO_6)_2 + 22\,I_2\uparrow$$

$$10\,M_9O_5I_8 + 83\,O_2 \longrightarrow 18\,M_5(IO_6)_2 + 22\,I_2\uparrow$$

Ces résultats ne sauraient nous surprendre, car l'iode en présence d'oxygène réagit déjà à cette température aussi bien sur l'oxyde de baryum que sur l'oxyde de strontium pour donner naissance au paraperiodate correspondant :

$$10\,MO + 2\,I_2 + 7\,O_2 \longrightarrow 2\,M_5(IO_6)_2$$

Les paraperiodates obtenus dans ces conditions sont mal cristallisés. L'obtention de bons spectres de diffraction X exige un recuit de 48 heures à 800°C sous oxygène. Les dépouillements des spectres sont portés dans le tableau VII.

Pour préciser le comportement chimique des oxyhalogénures vis à vis de l'anhydride carbonique nous avons entrepris une étude

Tableau VII

$Ba_5(IO_6)_2$		$Sr_5(IO_6)_2$	
d_{hkl}	I/I_o	d_{hkl}	I/I_o
7,13	3	5,50	12
5,07	11	4,84	10
4,85	4	4,74	19
4,62	3	4,43	28
4,53	3	4,15	6
3,67	7	3,93	5
3,64	22	3,70	5
3,59	14	3,51	5
3,54	17	3,44	23
3,45	5	3,02	98
3,36	3	2,89	100
3,30	3	2,67	14
3,15	45	2,549	5
3,12	100	2,469	11
3,01	100	2,402	2
2,93	63	2,212	6
2,862	8	2,144	8
2,777	11	2,088	39
2,760	13	1,968	4
2,570	4	1,960	7
2,540	3	1,896	5
2,453	4	1,854	2
2,440	4	1,833	4
2,392	7	1,772	13
2,341	3	1,758	2
2,297	5	1,724	2
2,265	9	1,720	2
2,239	2	1,692	15
2,191	16	1,669	10
2,150	39	1,623	7
2,135	11	1,584	6
2,056	11	1,510	5
2,021	4	1,446	6
2,008	4	1,385	2
1,975	4	1,338	5

thermogravimétrique comparée de ces composés et des oxydes correspondants sous une atmosphère de CO_2 pur et anhydre.

L'expérience montre que ces composés commencent à fixer l'anhydride carbonique sans perte d'halogène à des températures légèrement supérieures à celles à partir desquelles les oxydes purs commencent à se carbonater (270°C pour SrO et 300°C pour BaO). Dans le cas des oxyhalogénures de baryum, de Sr_4OCl_6 et de Sr_4OBr_6 l'anhydride carbonique fixé à 800°C correspond à la formation d'une quantité d'ions CO_3^{2-} égale à celle des ions O^{2-} présents. Tel n'est pas le cas pour Sr_4OI_6 et $Sr_9O_5I_8$: sous pression de CO_2 d'une atmosphère ce gaz est effectivement fixé de 290 à 510°C, mais libéré à nouveau au-delà par dissociation. L'étude radiocristallographique des produits de carbonatation des oxyhalogénures de baryum a permis de mettre en évidence une phase nouvelle variant avec la nature de l'halogène et qui coexistait soit avec l'halogénure dans le cas des composés Ba_4OX_6, soit avec le carbonate dans celui des phases de composition $Ba_9O_5X_8$. Il était logique de penser que les nouvelles phases obtenues étaient des halogéno-carbonates.

Chapitre II

LES HALOGENO-CARBONATES DE BARYUM ET DE STRONTIUM

I - TRAVAUX ANTERIEURS

De manière à vérifier si les phases nouvelles mises en évidence lors de la carbonation des oxyhalogénures de baryum, étaient effectivement des combinaisons mixtes intermédiaires entre halogénure et carbonate de baryum, nous avons dû entreprendre l'étude rigoureuse par voie sèche de l'ensemble des systèmes halogénure - carbonate. Cette étude devait être étendue par la suite aux systèmes SrX_2 - $SrCO_3$ (X = Cl, Br, I). Elle semblait d'ailleurs d'autant plus justifiée qu'à l'exception de nombreux halogéno-carbonates hydratés de magnésium, préparés par voie aqueuse, seuls ont été signalés à ce jour pour les éléments alcalino-terreux, un composé $CaCl_2$, $CaCO_3$, x H_2O obtenu par F. MATTHES, G. WEHNER et D. ZOBEL (14) en hydrolysant à l'air le chloronitrure Ca_2NCl, et un composé 2 $BaCl_2$, $BaCO_3$ mis en évidence par I.N. BIELAIEV et M.L. CHOLOKHOVITCH (15) lors de l'étude par analyse thermique du système pseudo-quaternaire $BaCl_2$ - $BaCO_3$ - NaCl - Na_2CO_3.

II - PRODUITS DE DEPART - METHODE EXPERIMENTALE

Les halogénures sont ceux utilisés pour la synthèse des oxyhalogénures.

Les carbonates $BaCO_3$ et $SrCO_3$ sont des produits commerciaux très purs utilisables directement puisque non hygroscopiques.

Les mélanges intimes d'halogénure et de carbonate sont effectués en toutes proportions par broyage et pesée en boîte sèche. Ces mélanges sont chauffés dans une nacelle d'or en atmosphère de CO_2 rigoureusement pur et anhydre et si nécessaire trempés dans l'azote liquide pur. Le gaz carbonique est desséché par condensation dans un piège à température de l'azote liquide puis envoyé dans l'appareil utilisé par sublimation à - 80°C.

L'identification des phases est effectuée comme pour les oxyhalogénures par analyse radiocristallographique à l'aide de la raie Kα du cuivre.

III - IDENTIFICATION ET PROPRIETES DES HALOGENO-CARBONATES

A - Systèmes BaX_2 - $BaCO_3$ (X = Cl, Br, I)

L'étude des divers diffractogrammes obtenus permet de mettre en évidence dans chacun des systèmes étudiés une seule phase ternaire correspondant à la composition 2 BaX_2, $BaCO_3$, c'est-à-dire de formule $Ba_3X_4CO_3$.

1) Etude radiocristallographique

Le tableau VIII donne le dépouillement des spectres Debye-Scherrer des trois phases obtenues. La similitude de ces spectres laissait supposer que les trois halogéno-carbonates étaient isotypes. Cette hypothèse devait être confirmée par la miscibilité totale de $Ba_3Cl_4CO_3$ et de $Ba_3I_4CO_3$ avec $Ba_3Br_4CO_3$.

L'obtention d'un monocristal de $Ba_3Br_4CO_3$ a permis de déterminer les caractères cristallographiques du bromo-carbonate et d'en déduire ceux des deux phases isotypes.

Des diagrammes de Laue par transmission ont permis de déterminer les symétries. Un cliché de cristal tournant autour de l'axe de croissance a fourni le paramètre correspondant. Les deux autres paramètres ont été déterminés sur les clichés effectués à l'aide d'un

Tableau VIII

$Ba_3Cl_4CO_3$			$Ba_3Br_4CO_3$			$Ba_3I_4CO_3$		
h k l	d_{hkl}	I/I_o	h k l	d_{hkl}	I/I_o	h k l	d_{hkl}	I/I_o
0 1 1	7,49	6	1 1 1	5,79	3	1 2 1	4,27	7
0 0 2	6,14	7	0 2 0	4,95	7	2 0 1		
1 1 1	5,57	3	2 0 0	4,32	11	0 2 2	4,08	7
0 2 0	4,73	8	2 0 1	4,10	17	0 1 3	4,00	5
1 1 2	4,37	6	1 2 1	4,06	40	1 2 2	3,73	5
2 0 0	4,16	23	0 2 2	3,88	46	2 1 2	3,50	10
2 0 1	3,95	16	1 0 3	3,77	31	2 2 0	3,41	13
1 2 1	3,91	55	2 2 1	3,15	70	0 0 4	3,29	50
0 2 2	3,75	100	0 0 4			1 2 3	3,14	100
0 1 3			1 2 3	3,00	93	2 0 3		
1 0 3	3,68	55	1 0 4	2,95	67	1 0 4	3,08	71
0 0 4	3,07	5	2 2 2	2,89	100	2 2 2	3,02	64
2 2 1	3,035	20	1 1 4	2,83	7	1 1 4	2,98	7
1 2 3	2,91	36	3 0 1	2,81	5	3 0 1	2,92	5
1 0 4	2,89	34	3 1 1	2,70	17	3 1 1	2,83	15
2 1 3	2,796	56	0 2 4	2,653	33	0 2 4	2,777	17
2 2 2			2 3 0	2,620	22	0 3 3	2,724	37
3 1 1	2,612	11	0 3 3	2,586	33	2 0 4	2,651	12
0 2 4	2,588	26	1 2 4	2,537	12	1 3 3	2,610	40
3 0 2	2,539	6	0 4 0	2,471	70	0 4 0		
0 3 3	2,513	13	3 2 1	2,443	12	3 2 1	2,550	5
1 2 4	2,466	3	0 1 5			0 1 5		
0 4 0	2,375	37	1 0 5	2,416	7	1 0 5	2,523	8
3 0 3	2,309	8	2 3 2			1 1 5	2,453	3
3 1 3	2,241	16	3 0 3	2,384	3	0 4 2	2,423	20
3 2 2			1 1 5	2,348	3	1 3 4	2,310	7
2 2 4	2,201	3	3 2 2	2,318	29	1 2 5	2,277	10
1 4 2	2,139	10	2 2 4	2,264	5	2 0 5		
1 3 4			1 3 4	2,202	8	2 4 1	2,224	15
2 0 5	2,119	30	1 2 5	2,171	14	1 4 3	2,178	3
2 4 0	2,066	25	2 4 0	2,146	10	2 4 2	2,138	5
2 4 1	2,037	8	3 0 4	2,129	17	0 3 5	2,099	10
1 4 3	2,001	20	1 4 3	2,070	16	1 3 5	2,045	3
2 4 2	1,958	5	3 3 2	2,050	3	1 4 4	1,997	18
0 3 5	1,944	5	0 3 5	2,000	13	1 2 6	1,973	8
3 2 4	1,892	5	4 2 1	1,955	4	4 2 2		
1 3 5			3 2 4			2 0 6		
2 4 3	1,850	5	1 4 4	1,895	16	2 5 1	1,875	12
3 0 5	1,841	5	2 5 0	1,796	8	1 0 7	1,839	12
2 0 6			2 2 6	1,766	7	2 5 2	1,823	11
3 4 2	1,738	5	1 4 5	1,728	8	3 4 3	1,793	3
4 0 4	1,726	5	2 5 2			5 0 2	1,740	12
0 1 7			5 1 1	1,690	3	3 5 1	1,697	13
4 3 2	1,680	3	2 5 3	1,655	5	1 6 1	1,692	13

rétigraphe Rimsky. Les paramètres ainsi obtenus ont été affinés par indexation du spectre de poudre.

Les résultats obtenus sont les suivants :

$Ba_3Br_4CO_3$ cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres

$$a = 8,65 \pm 0,02 \text{ Å}$$
$$b = 9,88 \pm 0,01 \text{ Å}$$
$$c = 12,60 \pm 0,02 \text{ Å}$$

A partir des rétigrammes nous avons relevé les conditions d'existence pour les diverses taches de diffraction. Les indices de Miller relatifs aux phases h k 0 et 0 k l sont tels que :

$$h\,k\,0 \quad : \quad h = 2n$$
$$0\,k\,l \quad : \quad k + l = 2n$$

Ces règles correspondent aux groupes d'espace C_{2v}^9, $Pn2_1a$ et D_{2h}^{16}, Pnma. La densité mesurée par poussée hydrostatique ($d_{exp.} = 4,78 \pm 0,02$) implique quatre motifs $Ba_3Br_4CO_3$ par maille. La densité calculée est un peu plus élevée ($d_{calc.} = 4,88$).

Les paramètres des phases $Ba_3Cl_4CO_3$ et $Ba_3I_4CO_3$ ont été déterminés à partir de leur spectre de poudre. Les densités mesurées sont en bon accord avec les densités calculées pour quatre motifs $Ba_3X_4CO_3$ par maille :

$Ba_3Cl_4CO_3$:
$$a = 8,35 \pm 0,01 \text{ Å}$$
$$b = 9,51 \pm 0,02 \text{ Å} \qquad d_{exp.} = 4,15 \pm 0,01$$
$$c = 12,29 \pm 0,02 \text{ Å} \qquad d_{calc.} = 4,18$$

$Ba_3I_4CO_3$:
$$a = 9,01 \pm 0,02 \text{ Å}$$
$$b = 10,42 \pm 0,02 \text{ Å} \qquad d_{exp.} = 5,15 \pm 0,02$$
$$c = 13,16 \pm 0,02 \text{ Å} \qquad d_{calc.} = 5,26$$

Nous pouvons constater que comme pour les oxyhalogénures la valeur expérimentale de la densité s'écarte d'autant plus de la valeur théorique que l'hygroscopicité du produit est grande. Les écarts sont néanmoins très faibles.

2) Etude de quelques propriétés

Les phases obtenues se présentent sous forme de poudres blanches bien cristallisées. Après fusion elles donnent des masses vitreuses qui se scindent facilement en minces lamelles transparentes non exploitables pour une étude structurale.

Au contraire des halogénures de départ les halogéno-carbonates sont peu hygroscopiques. Il est cependant nécessaire de les manipuler en boîte sèche.

L'analyse thermique différentielle et l'étude par diffraction X des produits obtenus par trempe après fusion montrent que les trois halogéno-carbonates possèdent un point de fusion congruente. Ce point de fusion est nettement inférieur à ceux des halogénures de départ. L'iodo-carbonate fond à 705° $\pm$ 5°C, les bromo- et chloro-carbonates à une température voisine de 820°C.

a) Etude thermogravimétrique

Nous avons effectué une étude thermogravimétrique comparative des nouveaux composés et du carbonate de baryum. Les résultats reproduits à la figure 10 correspondent à une vitesse de chauffe de 150°C/heure pour 1/1000 de mole de produit. Comme on pouvait le prévoir la stabilité thermique des halogéno-carbonates est bien moindre que celle du carbonate lui-même ; elle décroît du chloro- à l'iodo-carbonate. Ainsi observons-nous le début de décomposition à 870°C pour $BaCO_3$, à 700°C pour $Ba_3Cl_4CO_3$, à 685°C pour $Ba_3Br_4CO_3$ et à 650°C pour $Ba_3I_4CO_3$.

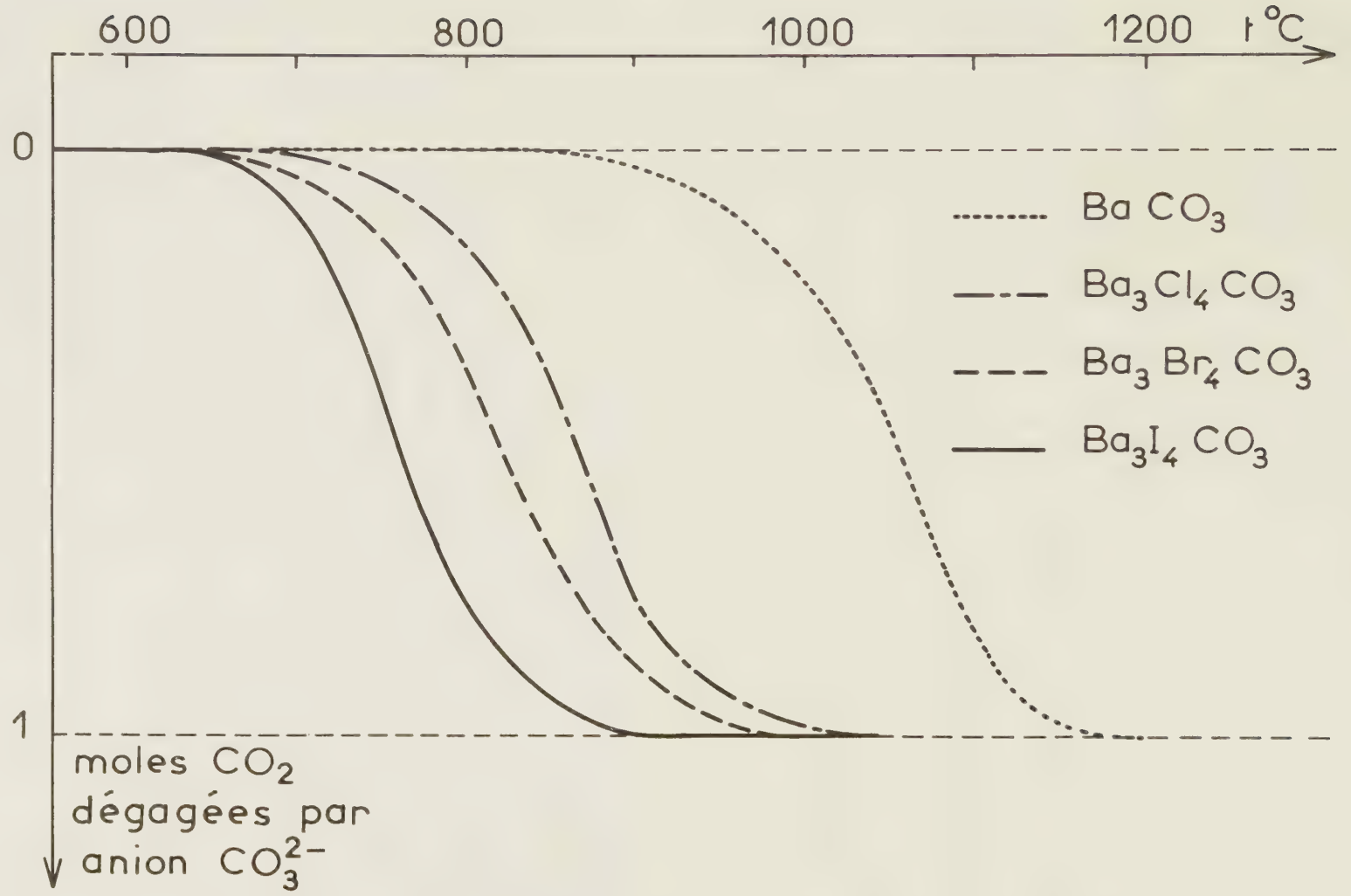
600
800
1000
1200
t °C
0
1
Ba CO3
Ba3 Cl4 CO3
Ba3 Br4 CO3
Ba3 I4 CO3
moles CO2
dégagées par
anion CO3 2-

Fig. 10

Dans tous les cas la perte de poids correspondant au palier final est la même ; elle semblait impliquer le départ de la totalité du CO_2 présent avec formation de BaO. En fait l'analyse radiocristallographique du résidu permet de conclure à la formation :

α) dans le cas du bromo- et de l'iodo-carbonate, d'un mélange des oxyhalogénures Ba_4OX_6 et $Ba_9O_5X_8$ suivant la réaction :

$$11\ Ba_3X_4CO_3 \longrightarrow 6\ Ba_4OX_6 + Ba_9O_5X_8 + 11\ CO_2\uparrow$$

β) dans le cas du chloro-carbonate, d'un mélange de l'oxychlorure Ba_4OCl_6 et de BaO selon l'équation :

$$3\ Ba_3Cl_4CO_3 \longrightarrow 2\ Ba_4OCl_6 + BaO + 3\ CO_2\uparrow$$

b) Etude par spectrographie infrarouge

L'étude thermogravimétrique ayant mis en évidence l'influence des anions Cl^-, Br^- et I^- sur la stabilité thermique des halogéno-carbonates, il nous a semblé intéressant de vérifier si cette influence se manifestait sur leur spectre d'absorption infrarouge. Nous avons donc déterminé au spectrophotomètre Perkin-Elmer 237 les spectres de $BaCO_3$ et des halogéno-carbonates en suspension dans le nujol et le fluorolube. Nous avons limité nos investigations à la région des fréquences fondamentales de l'anion plan CO_3^{2-}, soit de 2000 à 600 cm^{-1}.

La figure 11 donne le spectre ainsi obtenu dans le cas du bromo-carbonate. Le tableau IX donne la fréquence et l'attribution des bandes d'absorption dans les quatre spectres obtenus.

Nous constatons que les maxima se déplacent légèrement vers la région des basses fréquences du chloro- à l'iodo-carbonate. Cette remarque est en accord avec leur stabilité thermique décroissante. Les atomes halogénés introduits diminuent d'autant plus la stabilité des phases obtenues que leur taille est plus grande.

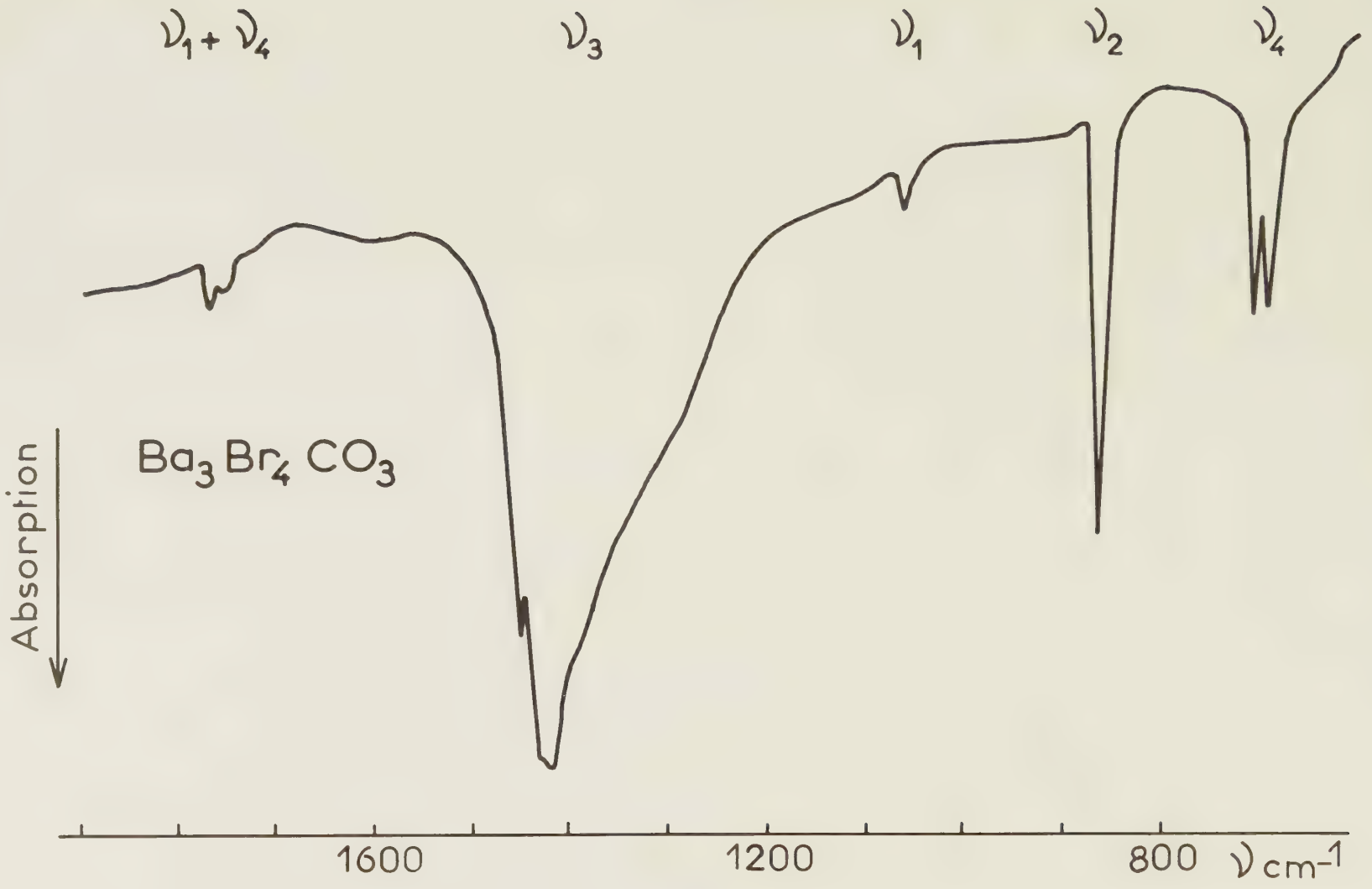
$\nu_1 + \nu_4$
ν_3
ν_1
ν_2
ν_4
$Ba_3Br_4CO_3$
Absorption
1600
1200
800
ν cm^{-1}

Fig. 11

	$\nu 1 + \nu 4$	$\nu 3$	$\nu 1$	$\nu 2$	$\nu 4$
$BaCO_3$	1751 1756 (ép.)	1440	1061	860 840 (ép.)	694
$Ba_3Cl_4CO_3$	1778 1758	1470 1435	1067	870 845 (ép.)	709 701 688 (ép.)
$Ba_3Br_4CO_3$	1770 1750	1454 1420	1061	865 835 (ép.)	705 698 682 (ép.)
$Ba_3I_4CO_3$	1750 1735	1450 1412		858 835 (ép.)	696 688

Tableau IX

B - Systèmes SrX_2 - $SrCO_3$ (X = Cl, Br, I)

1) Le système binaire SrI_2 - $SrCO_3$

Pour des températures variant de 100 à 500°C sous pression de CO_2 d'une atmosphère et de 500 à 800°C sous 30 atmosphères de CO_2 (l'expérience nous a montré en effet que les mélanges SrI_2 - $SrCO_3$ perdent CO_2 sous pression d'une atmosphère dès 510°C) aucune phase du type halogéno-carbonate n'a pu être mise en évidence.

2) Le système binaire $SrBr_2$ - $SrCO_3$

L'examen des divers diffractogrammes, quel que soit le traitement thermique - trempe à partir de 600°C ou recuit à plus basse température - ne permet de mettre en évidence qu'une seule phase, de formule $Sr_3Br_4CO_3$.

Le tableau X donne le dépouillement du spectre Debye-Scherrer de ce composé. Sa similitude avec celui de $Ba_3Br_4CO_3$ permettait d'envisager l'isotypie des deux phases. Cette hypothèse devait être confirmée par leur miscibilité, qui est totale tout au moins à 600°C. $Sr_3Br_4CO_3$ cristallise donc dans le système orthorhombique (groupe d'espace $Pn2_1a$ ou $Pnma$) avec les paramètres : $a = 8,37 \pm 0,01$ Å , $b = 9,44 \pm 0,02$ Å et $c = 12,12 \pm 0,02$ Å. La densité mesurée ($d_{exp.} = 4,38 \pm 0,01$) dans le bromobenzène est très voisine de la densité calculée pour quatre motifs $Sr_3Br_4CO_3$ par maille ($d_{calc.} = 4,45$).

Ce nouveau composé se présente sous forme d'une poudre blanche bien cristallisée. Contrairement au bromure de départ il n'est pratiquement pas hygroscopique. Il fond à la limite de la congruence vers 640°C sous une atmosphère de CO_2.

Tableau X

h k l	d_{hkl}	I/I_0
2 0 0	4,19	7
2 0 1	3,97	5
1 2 1	3,90	5
0 2 2	3,73	22
2 1 1 1 0 3	3,65	12
2 0 2	3,44	14
1 2 2 1 1 3	3,40	20
2 1 2	3,24	9
2 2 0	3,13	7
2 2 1 0 0 4	3,03	56
1 2 3	2,88	70
1 3 1 1 0 4	2,86	81
2 2 2	2,78	100
1 1 4 3 0 1	2,72	12
3 1 1	2,62	14
0 2 4	2,55	19
2 3 0	2,51	9
0 3 3	2,483	17
3 1 2	2,449	9
0 4 0	2,359	56
3 2 1	2,356	51
1 0 5	2,336	10
3 0 3	2,299	7
1 1 5	2,266	5
3 2 2	2,233	17
1 3 4	2,111	9
4 0 0	2,095	9
3 3 1 2 4 0	2,056	20
2 4 1	2,025	8
1 4 3 4 0 2	1,980	8
1 1 6	1,925	7
0 4 4	1,862	10
4 1 3 1 5 1	1,822	14
3 4 1	1,783	<1
4 3 0	1,742	10
4 2 3 3 4 2	1,729	7

Stablilité thermique de $Sr_3Br_4CO_3$:

Nous avons effectué une étude thermogravimétrique sous vide dynamique de $Sr_3Br_4CO_3$ et de $SrCO_3$. Les résultats reproduits à la figure 12 correspondent à une vitesse de chauffe de 50°C/heure pour 1/1000 de mole de produit. Comme dans le cas de $Ba_3Br_4CO_3$ la stabilité thermique de l'halogéno-carbonate est bien moindre que celle du carbonate pur ; la température de début de décomposition est en effet de 680°C pour le carbonate et de 430°C pour $Sr_3Br_4CO_3$. Dans les deux cas la perte de poids correspondant au palier final est la même ; elle paraissait impliquer le départ de la totalité du CO_2 présent avec formation de SrO. Cependant si l'allure de la courbe de décomposition du carbonate est parfaitement régulière, celle de $Sr_3Br_4CO_3$ présente un palier très apparent de 710 à 760°C. Ce palier correspondant au départ des deux tiers du CO_2 présent et prenant fin à 760°C, c'est-à-dire à la température à laquelle le carbonate commence lui-même à se décomposer de manière appréciable, il était tentant d'envisager le mécanisme de décomposition suivant :

- de 430 à 710°C : $3\,Sr_3Br_4CO_3 \longrightarrow 2\,Sr_4OBr_6 + SrCO_3 + 2\,CO_2\uparrow$

- de 760 à 900°C : $SrCO_3 \longrightarrow SrO + CO_2\uparrow$

soit globalement : $3\,Sr_3Br_4CO_3 \longrightarrow 2Sr_4OBr_6 + SrO + 3\,CO_2\uparrow$

Ce mécanisme devait être confirmé par l'analyse radiocristallographique des produits de décomposition. Le palier intermédiaire disparaît progressivement des courbes thermogravimétriques lorsqu'on augmente la vitesse de chauffe.

3) Le système binaire $SrCl_2$ - $SrCO_3$

Aucune phase homologue de $Sr_3Br_4CO_3$ n'a pu être mise en évidence. En revanche une phase nouvelle de composition différente ap-

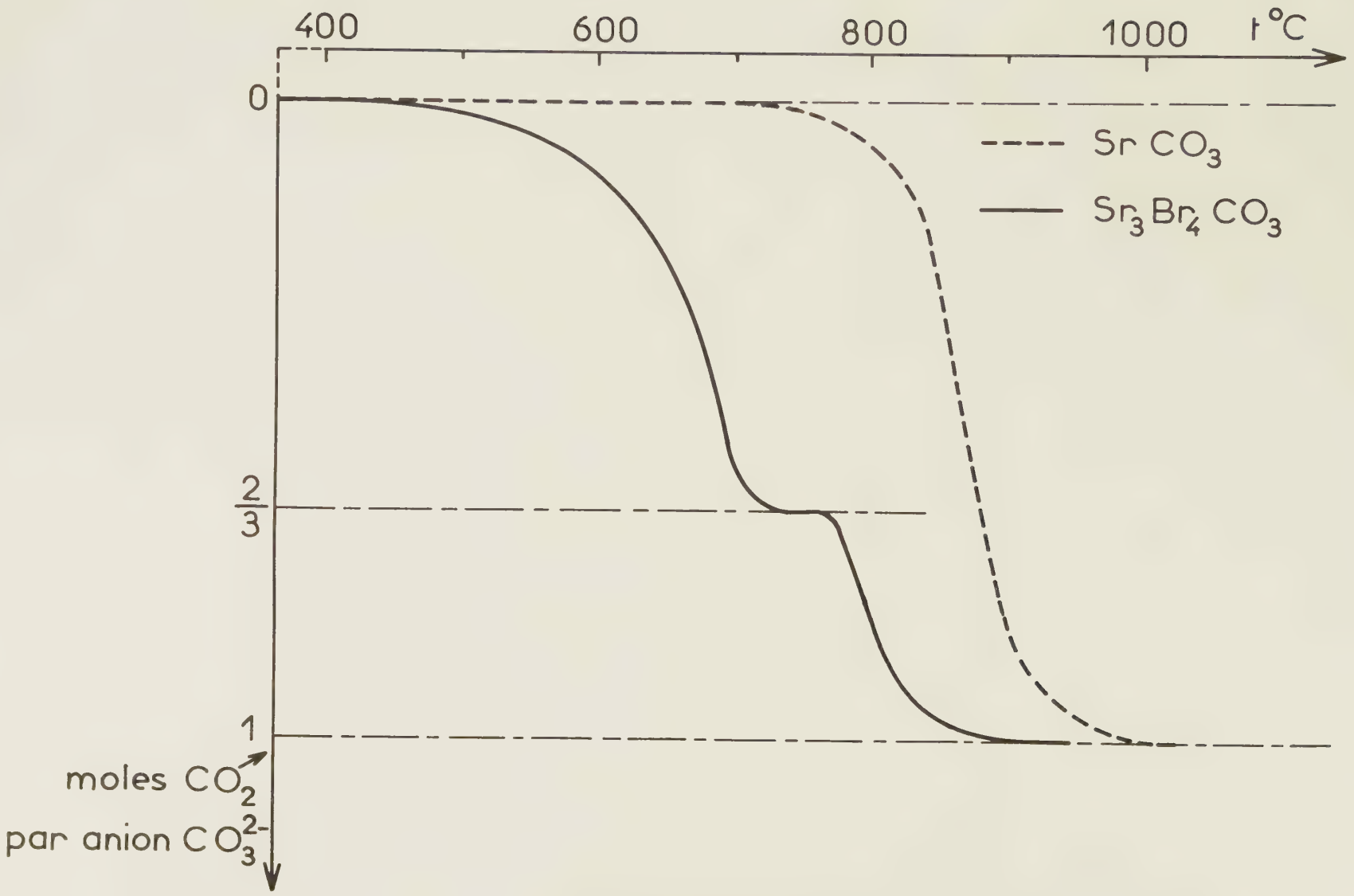
400
600
800
1000
t °C
0
2/3
1
Sr CO3
Sr3 Br4 CO3
moles CO2
par anion CO3 2-

Fig. 12

paraît, sa formule est $Sr_4Cl_6CO_3$. Ce composé, métastable à température ordinaire, est obtenu par trempe brutale à partir de 600°C. Son domaine d'existence thermique semble assez réduit : il ne se forme que vers 500°C et au-dessus de 650°C il est entièrement décomposé en $SrCl_2$ et $SrCO_3$. Le mélange 3 $SrCl_2$, $SrCO_3$ fond à 670°C $\pm$ 10°C. Ne pouvant pas obtenir par conséquent de monocristaux, nous n'avons pu indexer le spectre de poudre, dont le dépouillement est donné au tableau XI.

L'étude thermogravimétrique sous vide montre que $Sr_4Cl_6CO_3$ commence à se décomposer à 510°C suivant la réaction :

$$Sr_4Cl_6CO_3 \longrightarrow Sr_4OCl_6 + \nearrow CO_2 .$$

Tableau XI

d_{hkl}	I/I_o
10,11	8
7,92	9
7,11	14
6,30	5
4,86	32
4,65	14
4,20	50
3,97	16
3,69	70
3,54	86
3,34	23
3,28	6
3,16	6
3,14	7
3,029	9
2,943	33
2,882	100
2,837	53
2,799	5
2,671	30
2,526	13
2,513	20
2,434	19
2,415	12
2,332	78
2,237	51
2,199	19
2,149	32
2,131	8
2,047	12
2,026	28
2,012	39
1,996	9
1,983	13
1,889	71
1,842	7
1,794	12
1,775	8
1,770	4
1,760	4
1,751	4
1,745	17
1,643	10

IV - ETUDE DE LA MISCIBILITE EN PHASE SOLIDE DES HALOGENO-CARBONATES DE MEME STRUCTURE

N'ayant obtenu ni les phases $Sr_3I_4CO_3$ et $Sr_3Cl_4CO_3$ ni les phases $Sr_4Br_6CO_3$ ou $Ba_4Cl_6CO_3$ nous avons pensé qu'il pouvait être possible cependant de substituer partiellement le brome par le chlore ou l'iode dans $Sr_3Br_4CO_3$ et le chlore par le brome ou le strontium par le baryum dans $Sr_4Cl_6CO_3$. D'autre part ayant montré précédemment que le baryum était totalement substituable par le strontium et le brome par l'iode ou le chlore dans $Ba_3Br_4CO_3$, il semblait intéressant de vérifier si la substitution de l'halogène et du métal pouvait être simultanée tant dans $Ba_3Br_4CO_3$ que dans $Sr_3Br_4CO_3$ et même dans $Sr_4Cl_6CO_3$, et si oui dans quelles limites.

Pour vérifier l'existence éventuelle de ces solutions solides nous avons été amené à préciser d'une manière générale les domaines d'existence isothermes à 600° et 450°C:

- de la phase $(Sr_{1-y}Ba_y)_3(Cl_{1-x}Br_x)_4CO_3$ dans le plan $Ba_3Cl_4CO_3$ - $Ba_3Br_4CO_3$ - $(Sr_3Cl_4CO_3)$ - $Sr_3Br_4CO_3$ et de la phase $(Sr_{1-y}Ba_y)_4(Cl_{1-x}Br_x)_6CO_3$ dans le plan $(Ba_4Cl_6CO_3)$ - $(Ba_4Br_6CO_3)$ - $Sr_4Cl_6CO_3$ - $(Sr_4Br_6CO_3)$ au sein du système à six constituants : $BaCl_2$ - $BaBr_2$ - $BaCO_3$ - $SrCl_2$ - $SrBr_2$ - $SrCO_3$

- de la phase $(Sr_{1-y}Ba_y)_3(Br_{1-x}I_x)_4CO_3$ dans le plan $Ba_3Br_4CO_3$ - $Ba_3I_4CO_3$ - $Sr_3Br_4CO_3$ - $(Sr_3I_4CO_3)$ au sein du système à six consti -

tuants : $BaBr_2$ - BaI_2 - $BaCO_3$ - $SrBr_2$ - SrI_2 - $SrCO_3$.

L'expérience devait montrer que la bonne compréhension des équilibres au sein de ces systèmes nécessitait l'étude préalable des systèmes pseudo-quaternaires $BaCl_2$ - $BaBr_2$ - $SrCl_2$ - $SrBr_2$ et $BaBr_2$ - BaI_2 - $SrBr_2$ - SrI_2.

A - Etude isotherme des systèmes pseudo-quaternaires $BaCl_2$ - $BaBr_2$ - $SrCl_2$ - $SrBr_2$ et $BaBr_2$ - BaI_2 - $SrBr_2$ - SrI_2

Les rares travaux antérieurs, qui ne concernent que les systèmes binaires, sont fragmentaires et exception faite pour l'étude par analyse radiocristallographique du binaire $SrCl_2$ - $BaCl_2$ de V.G. BRAUER et O. MÜLLER (16), ne nous renseignent que sur l'allure des courbes de liquidus (17 à 19). Aucun travail d'ensemble n'avait été effectué à ce jour sur les équilibres entre phases solides.

E. BRACKETT, T.E. BRACKETT et R.L. SASS (20) ont montré que les trois halogénures de baryum, $BaCl_2$, $BaBr_2$ et BaI_2 étaient isotypes et cristallisaient dans le système orthorhombique avec des structures de type $PbCl_2$ (groupe de symétrie Pnma).

Il n'en est pas de même pour les halogénures de strontium qui appartiennent à trois types structuraux différents : $SrCl_2$ possède une structure cubique de type CaF_2 et $SrBr_2$ une maille quadratique (21). Quant à SrI_2, H. BARNIGHAUSEN et E.T. RIETSCHEL (22) ont montré par indexation du spectre de poudre qu'il cristallisait dans le système orthorhombique avec le groupe de symétrie Pbca.

Les systèmes pseudo-quaternaires ont été étudiés à des températures telles que n'apparaissait aucune phase liquide.

1) Détermination à 600 °C du diagramme d'équilibre $BaCl_2$ - $BaBr_2$
$SrCl_2$ - $SrBr_2$

Si x représente la fraction de chlore remplacé par le brome et y la fraction de strontium auquel se substitue le baryum, tout point du diagramme aura pour composition :

$$Sr_{1-y}Ba_yCl_{2(1-x)}Br_{2x} \qquad \text{avec} \quad \begin{cases} 0 \leqslant x \leqslant 1 \\ 0 \leqslant y \leqslant 1 \end{cases}$$

Le tableau XII précise les domaines d'existence des solutions solides orthorhombique de type $PbCl_2$, quadratique et cubique, pour chacun des six systèmes binaires ainsi que les paramètres de chaque phase limite. L'ensemble de ces résultats complétés par l'étude des nombreux segments de composition $Sr_{1-y}Ba_yCl_{2(1-x)}Br_{2x}$ et d'équations $y = 10x$, $y = 4x$, $y = 2x$, $y = \frac{4x}{3}$, $y = \frac{3x}{4}$, $y = \frac{x}{2}$, $y = \frac{x}{4}$, $y = \frac{x}{10}$ ou $y = 10(1-x)$, $y = 4(1-x)$, $y = 2(1-x)$, $y = \frac{4(1-x)}{3}$, $y = \frac{3(1-x)}{4}$, $y = \frac{1-x}{2}$, $y = \frac{1-x}{4}$, $y = \frac{1-x}{10}$, permet de mettre en évidence trois domaines d'existence correspondant aux trois types structuraux des halogénures, et deux domaines biphasés (fig. 13).

2) Détermination à 450 °C du diagramme d'équilibre $BaBr_2$ - BaI_2
$SrBr_2$ - SrI_2

Si x représente la fraction de brome remplacé par l'iode et y la fraction de strontium auquel se substitue le baryum, tout point du diagramme carré représentatif du système aura pour composition :

$$Sr_{1-y}Ba_yBr_{2(1-x)}I_{2x} \qquad \text{avec} \quad \begin{cases} 0 \leqslant x \leqslant 1 \\ 0 \leqslant y \leqslant 1 \end{cases}$$

Les résultats obtenus sont résumés par le tableau XIII et la figure 14.

Tableau XII

Systèmes	Solution solide cubique (type CaF_2)	Solution solide orthorhombique (type $PbCl_2$)	Solution solide quadratique (type $SrBr_2$)
$BaCl_{2(1-x)}Br_{2x}$		$0 < x < 1$ a = 7,865 a = 8,276 b = 4,731 b = 4,956 c = 9,241 c = 9,919	
$Sr_{1-y}Ba_yBr_2$		$0,35 < y < 1$ a = 8,088 a = 8,276 b = 4,848 b = 4,956 c = 9,644 c = 9,919	$0 < y < 0,08$ a = 11,618 a = 11,65 c = 7,138 c = 7,14
$Sr_{1-y}Ba_yCl_{2(1-x)}Br_{2x}$ $(y = 1-x)$		$0 < x < 0,83$ a = 7,865 a = 8,012 b = 4,731 b = 4,753 c = 9,421 x = 9,440	$0,92 < x < 1$ a = 11,572 a = 11,618 c = 7,075 c = 7,138
$Sr_{1-y}Ba_yCl_2$	$0 < y < 0,22$ a = 6,977 a = 7,065	$0,47 < y < 1$ a = 7,72 a = 7,865 b = 4,66 b = 4,731 c = 9,18 c = 9,421	
$Sr_{1-y}Ba_yCl_{2(1-x)}Br_{2x}$ $(y = x)$	$0 < x < 0,04$ a = 6,977 a = 6,999	$0,16 < x < 1$ a = 7,69 a = 8,276 b = 4,57 b = 4,956 c = 9,04 c = 9,919	
$SrCl_{2(1-x)}Br_{2x}$	$0 < x < 0,07$ a = 6,977 a = 7,007	$0,15 < x < 0,70$ a = 7,655 a = 7,928 b = 4,550 b = 4,657 c = 9,012 c = 9,251	$0,82 < x < 1$ a = 11,480 a = 11,618 c = 6,994 c = 7,138

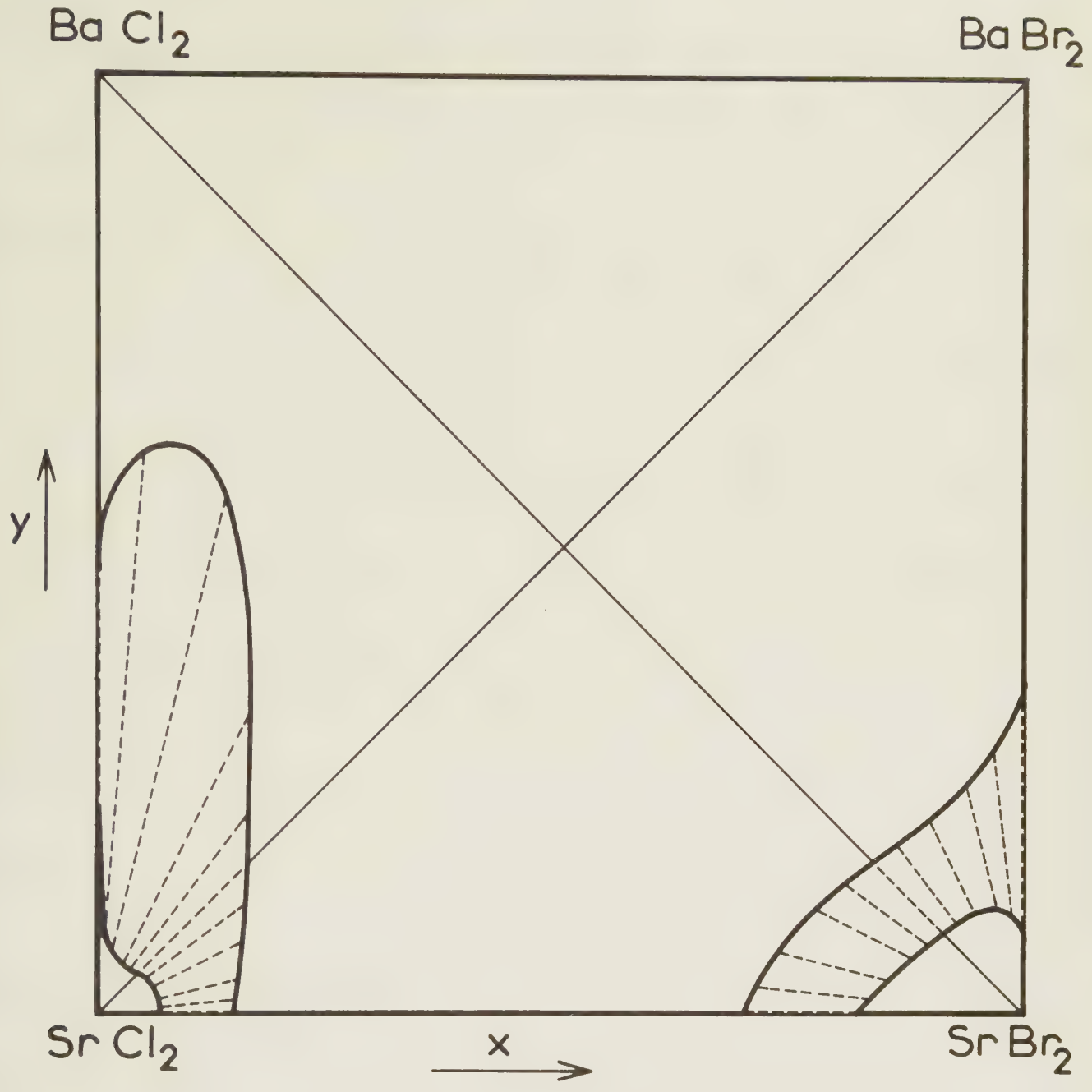

Fig. 13

Tableau XIII

Systèmes	Solution solide quadratique (type $SrBr_2$)	Solution solide orthorhombique (type $PbCl_2$)	Solution solide orthorhombique (type SrI_2)
$BaBr_{2(1-x)}I_{2x}$		$0 < x < 1$ a = 8,276 a = 8,922 b = 4,956 b = 5,304 c = 9,919 c = 10,695	
$Sr_{1-y}Ba_yBr_2$	$0 < y < 0,05$ a = 11,618 (a = 11,623 c = 7,138 (c = 7,141	$0,67 < y < 1$ a = 8,187 (a = 8,276 b = 4,914 (b = 4,956 c = 9,779 (c = 9,919	
$Sr_{1-y}BaBr_{2(1-x)}I_{2x}$ $(y = x)$	$0 < x < 0,02$ a = 11,618 (a = 11,657 c = 7,138 (c = 7,158	$0,17 < x < 1$ a = 8,35 (a = 8,922 b = 4,85 (b = 5,304 c = 9,75 (c = 10,695	
$Sr_{1-y}Ba_yI_2$		$0,52 < y < 1$ a = 8,814 (a = 8,922 b = 5,256 (b = 5,304 c = 10,496 (c = 10,695	$0 < y < 0,1$ a = 15,273 (a = 15,290 b = 8,249 (b = 8,267 c = 7,898 (c = 7,925
$Sr_{1-y}BaBr_{2(1-x)}I_{2x}$ $(y = 1-x)$		$0 < x < 0,62$ a = 8,276 (a = 8,656 b = 4,956 (b = 4,933 c = 9,919 (c = 10,013	$0,90 < x < 1$ a = 15,250 (a = 15,273 b = 8,225 (b = 8,249 c = 7,859 (c = 7,898
$SrBr_{2(1-x)}I_{2x}$	$0 < x < 0,10$ a = 11,618 (a = 11,657 c = 7,138 (c = 7,161	$0,32 < x < 0,56$ a = 8,314 (a = 8,476 b = 4,818 (b = 4,862 c = 9,651 (c = 9,795	$0,82 < x < 1$ a = 15,13 (a = 15,273 b = 8,12 (b = 8,243 c = 7,75 (c = 7,898

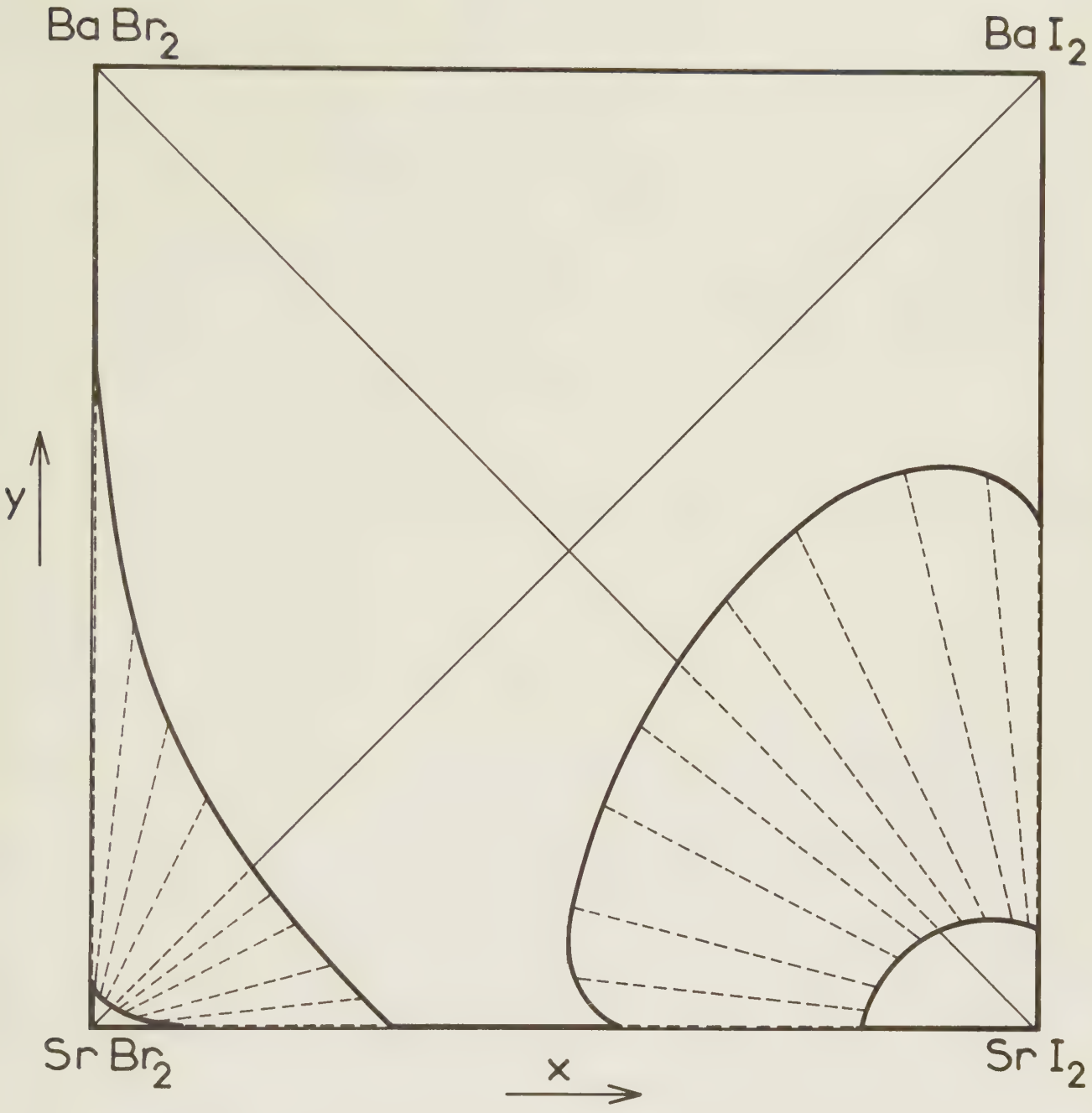

Fig. 14

La comparaison des résultats obtenus pour le binaire $SrBr_2$ - $BaBr_2$ à 450° et 600°C, montre que, comme il était à prévoir, la solubilité des halogénures augmente avec la température. La prédominance dans chacun des diagrammes du domaine d'existence de la solution solide de type $PbCl_2$ souligne d'autre part la tendance marquée des ions Sr^{2+} et surtout Ba^{2+} à s'entourer de neuf anions halogénure. La coordinence huit apparaît pour les solutions solides de type $SrCl_2$ ou $SrBr_2$ d'extension plus limitée. Cette remarque est confirmée dans le cas de $BaCl_2$ par l'existence d'une variété cubique de type CaF_2 qui n'est stable qu'à haute température.

B - Etude à 600°C du système $BaCl_2$ - $BaBr_2$ - $BaCO_3$ - $SrCl_2$ - $SrBr_2$ - $SrCO_3$

1) Mode de représentation

Les six constituants du système sont représentés par les sommets A B C D E F d'un prisme droit dont les bases sont des triangles équilatéraux. L'une des bases représente les composés du strontium, l'autre ceux du baryum. Les trois faces latérales sont des carrés (fig. 15). Les quatre sommets A B C D de l'un de ces carrés correspondent aux quatre halogénures $SrCl_2$, $SrBr_2$, $BaBr_2$, $BaCl_2$, les deux derniers sommets E et F désignent les carbonates $SrCO_3$ et $BaCO_3$.

Aux deux variables x et y déjà définies lors de l'étude du diagramme carré $BaCl_2$ - $BaBr_2$ - $SrCl_2$ - $SrBr_2$, s'ajoute alors une troisième z qui représente la fraction molaire d'halogénure remplacé par le carbonate ; elle est bien entendu indépendante de x et de y. Comme x et y, z peut varier de 0 à 1. Ces trois variables définissent un système de coordonnées trirectangle permettant de repérer tout point du diagramme spatial. La composition correspondant à un point quelconque du prisme est donnée par la formule

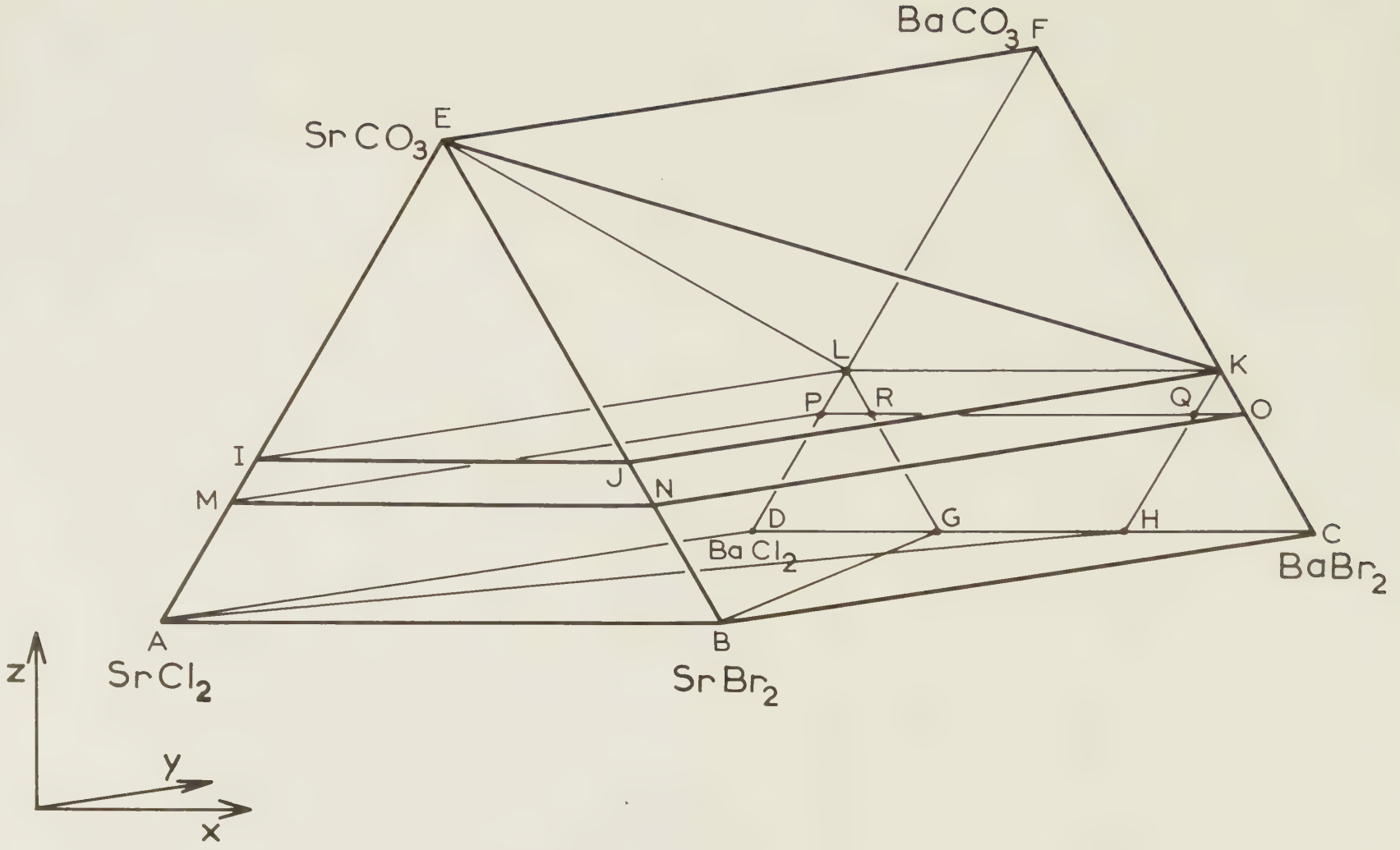
$BaCO_3$ F
$SrCO_3$ E
L
K
P
R
Q
O
I
J
N
M
D
G
H
C
$BaCl_2$
$BaBr_2$
A
B
$SrCl_2$
$SrBr_2$
z
y
x

Fig. 15

$Sr_{1-y}Ba_y(Cl_{1-x}Br_x)_{2(1-z)}(CO_3)_z$.

La règle des phases $v = c + 2 - \varphi$ (v = variance du système, c = nombre de constituants indépendants, φ = nombre de phases en équilibre) appliquée au système étudié s'écrit : $v = 4 - \varphi$. D'une part en effet nous travaillons à pression et température constantes (p = 1 atm. , t = 600°C), d'autre part il existe entre les six constituants deux relations indépendantes de double décomposition qui sont les suivantes :

$$SrBr_2 + BaCO_3 \longrightarrow SrCO_3 + BaBr_2$$

$$SrBr_2 + BaCl_2 \longrightarrow BaBr_2 + SrCl_2$$

Nous ne pourrons par conséquent observer pour un mélange donné qu'un maximum de quatre phases en équilibre.

Notre but étant de délimiter les domaines d'existence des solutions solides de type $M_3X_4CO_3$ ou $M_4X_6CO_3$ que nous nommerons respectivement A et B, nos investigations se sont portées essentiellement sur les plans I J K L et M N O P correspondant aux compositions :

$Sr_{1-y}Ba_y(Cl_{1-x}Br_x)_{4/3}(CO_3)_{1/3}$; $(0 \leqslant x \leqslant 1,\ 0 \leqslant y \leqslant 1,\ z = \frac{1}{3})$

et $Sr_{1-y}Ba_y(Cl_{1-x}Br_x)_{6/4}(CO_3)_{1/4}$; $(0 \leqslant x \leqslant 1,\ 0 \leqslant y \leqslant 1,\ z = \frac{1}{4})$.

La compréhension des équilibres obtenus nous a amené cependant à nous intéresser aux systèmes $SrCl_2$ - $SrBr_2$ - $SrCO_3$ et $BaCl_2$ - $BaBr_2$ - $BaCO_3$ à l'intérieur des triangles A B E et C D F, ainsi qu'aux systèmes $SrCl_2$ - $BaCl_2$ - $BaCO_3$ - $SrCO_3$ et $SrBr_2$ - $BaBr_2$ - $BaCO_3$ - $SrCO_3$ dans les carrés A D F E et B C F E.

2) Système ternaire $SrCl_2$ - $SrBr_2$ - $SrCO_3$

Comme nous l'espérions la substitution brome - chlore s'est avérée possible avec un large domaine d'existence tant pour $Sr_3Br_4CO_3$ que pour $Sr_4Cl_6CO_3$ mis en évidence lors de l'étude des binaires $SrBr_2$ - $SrCO_3$ et $SrCl_2$ - $SrCO_3$. Nous avons pu remplacer 31 % du brome par le chlore dans $Sr_3Br_4CO_3$ (solution solide A) et 69 % du chlore par le brome dans $Sr_4Cl_6CO_3$ (solution solide B).

La figure 16 donne les équilibres mis en évidence dans le triangle A B E.

a) Etude de la droite $Sr(Cl_{1-x}Br_x)_{4/3}(CO_3)_{1/3}$

C'est le segment I J de la figure 15.

α) Le domaine de la solution solide A correspond à $0,69 \leqslant x \leqslant 1$.

β) Pour $0 \leqslant x < 0,69$ aucune miscibilité n'apparaît.

- Lorsque $0,57 < x < 0,69$ la solution solide limite A $Sr_3(Cl_{0,31}Br_{0,69})_4CO_3$ coexiste avec $SrCO_3$ et la solution solide $Sr_4(Cl_{0,43}Br_{0,57})_6CO_3$ de type B.

- Lorsque $0 \leqslant x \leqslant 0,57$ le carbonate $SrCO_3$ est en équilibre avec la solution solide B.

b) Etude de la droite $Sr(Cl_{1-x}Br_x)_{6/4}(CO_3)_{1/4}$

C'est le segment M N de la figure 15.

α) La solution solide B se forme pour $0 \leqslant x \leqslant 0,69$.

β) Aucune miscibilité n'est mise en évidence pour $0,69 < x \leqslant 1$.

- Lorsque $0,69 < x < 0,84$ la solution solide limite B

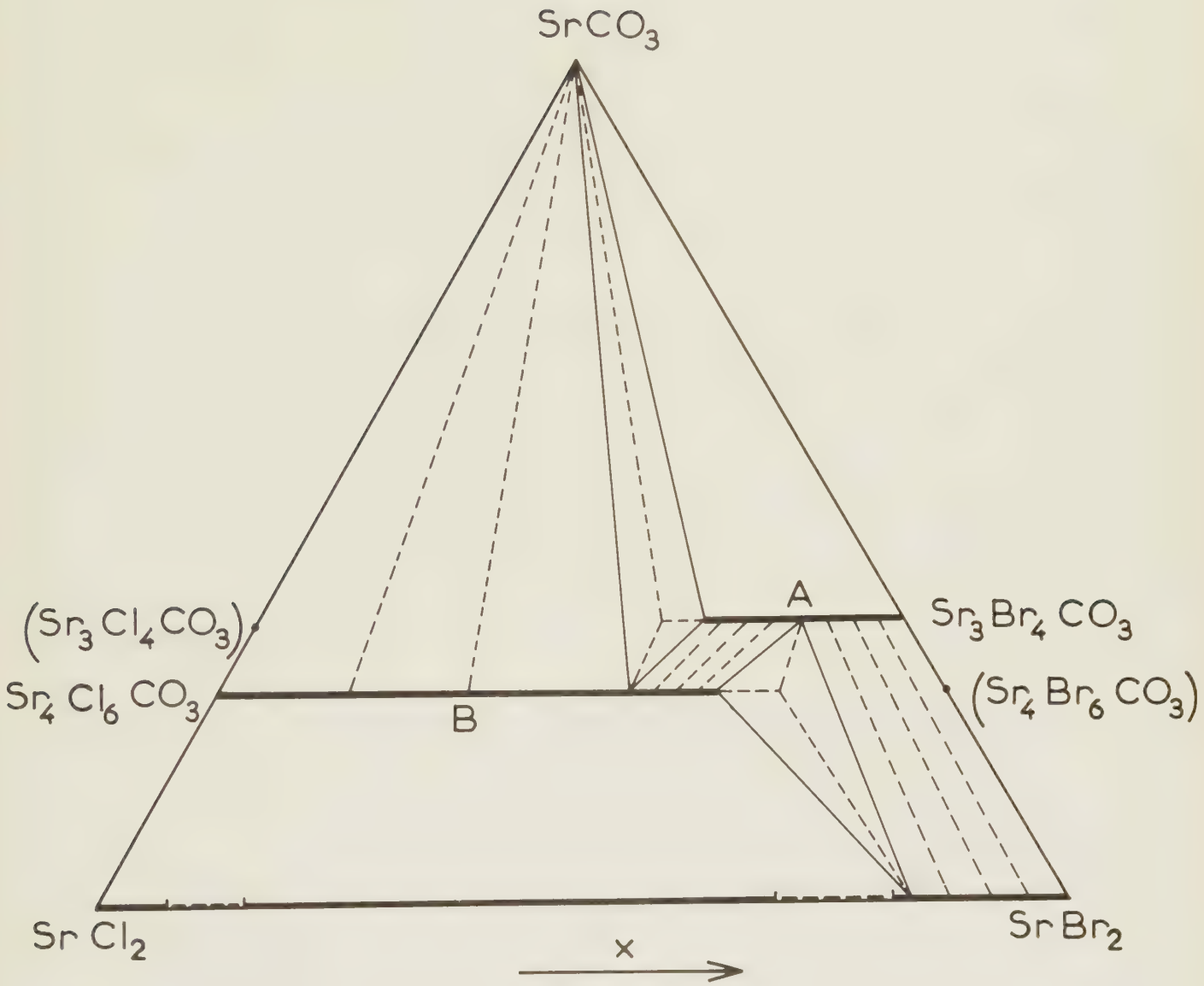
$SrCO_3$
$(Sr_3Cl_4CO_3)$
$Sr_4Cl_6CO_3$
A
B
$Sr_3Br_4CO_3$
$(Sr_4Br_6CO_3)$
$SrCl_2$
$SrBr_2$
x

Fig. 16

$Sr_4(Cl_{0,31}Br_{0,69})_6CO_3$ coexiste avec la solution solide $Sr_3(Cl_{0,16}Br_{0,84})_4CO_3$ de type A et une solution solide $SrCl_{0,32}Br_{1,68}$ de type $SrBr_2$.

- Lorsque $0,84 \leqslant x \leqslant 1$ deux phases coexistent : la solution solide A et la solution solide quadratique $SrCl_{2(1-x)}Br_{2x}$.

Il existe un petit domaine dans lequel les solutions solides A et B sont en équilibre, cela depuis les compositions $Sr_3(Cl_{0,16}Br_{0,84})_4CO_3$ et $Sr_4(Cl_{0,43}Br_{0,57})_6CO_3$ jusqu'aux compositions limites.

Tous les équilibres observés sont conformes à la règle des phases. Puisque le nombre des constituants indépendants est égal à trois, en dehors des domaines des solutions solides A et B, nous avons affaire soit à trois phases de formule bien déterminée, soit à un composé défini et une solution solide, soit à deux solutions solides. Dans ce dernier cas nous traçons évidemment quelques segments de conjugaison sur le diagramme de la figure 16.

3) Système pseudo-quaternaire $SrCl_2$ - $BaCl_2$ - $BaCO_3$ - $SrCO_3$

Il est représenté par le carré A D F E. Si la substitution brome-chlore s'est avérée partiellement possible pour les deux phases $Sr_3Br_4CO_3$ et $Sr_4Cl_6CO_3$ il n'en a pas été de même pour la substitution strontium-baryum à partir des phases isolées lors de l'étude des systèmes binaires $SrCl_2$ - $SrCO_3$ et $BaCl_2$ - $BaCO_3$. Aucune substitution de ce type n'a pu être mise en évidence au sein des phases $Ba_3Cl_4CO_3$ et $Sr_4Cl_6CO_3$.

L'étude de la droite $Sr_{1-y}Ba_yCl_{4/3}(CO_3)_{1/3}$ a montré par exemple, en conformité avec la règle des phases, que :

a) pour $0 < y \leqslant 0,15$, deux phases sont en équilibre : $SrCO_3$ et une solution solide cubique isotype de $SrCl_2$, $Sr_{1-y}Ba_yCl_2$

$(0 < y \leqslant 0,22)$,

b) pour $0,15 < y < 0,31$, trois phases sont en présence : $SrCO_3$, la solution solide cubique limite $Sr_{0,78}Ba_{0,22}Cl_2$ et la solution solide limite de type $BaCl_2$, de formule $Sr_{0,53}Ba_{0,47}Cl_2$,

c) pour $0,31 \leqslant y \leqslant 0,67$, $SrCO_3$ coexiste avec la solution solide orthorhombique $Sr_{1-y}Ba_yCl_2$ $(0,47 \leqslant y \leqslant 1)$,

d) pour $0,67 < y \leqslant 1$, $SrCO_3$ est en équilibre avec $BaCl_2$ et $Ba_3Cl_4CO_3$.

L'ensemble de ces résultats est schématisé à la figure 17.

De manière à vérifier si le domaine d'existence de la phase B se limitait ou non à la portion du segment M N de la figure 15 pour laquelle $0 \leqslant x \leqslant 0,69$, nous avons étudié divers mélanges de composition $(Sr_{1-y}Ba_y)_4(Cl_{1-x}Br_x)_6CO_3$, proches du segment M N. Cette étude nous a permis de délimiter le domaine d'existence de la phase B au sein du plan M N O P. Ce domaine extrêmement restreint est représenté par la zone hachurée de la figure 18.

4) Système ternaire $BaCl_2$ - $BaBr_2$ - $BaCO_3$

Il correspond au triangle D C F de la figure 15.

Du fait de l'absence de phases de formule $Ba_4X_6CO_3$ nous avons limité notre étude à la droite $Ba(Cl_{1-x}Br_x)_{4/3}(CO_3)_{1/3}$. Cette étude devait nous montrer que le brome peut remplacer totalement le chlore dans $Ba_3Cl_4CO_3$ sans qu'apparaisse aucune lacune de miscibilité. Les phases $Ba_3Cl_4CO_3$ et $Ba_3Br_4CO_3$ sont donc isomorphes.

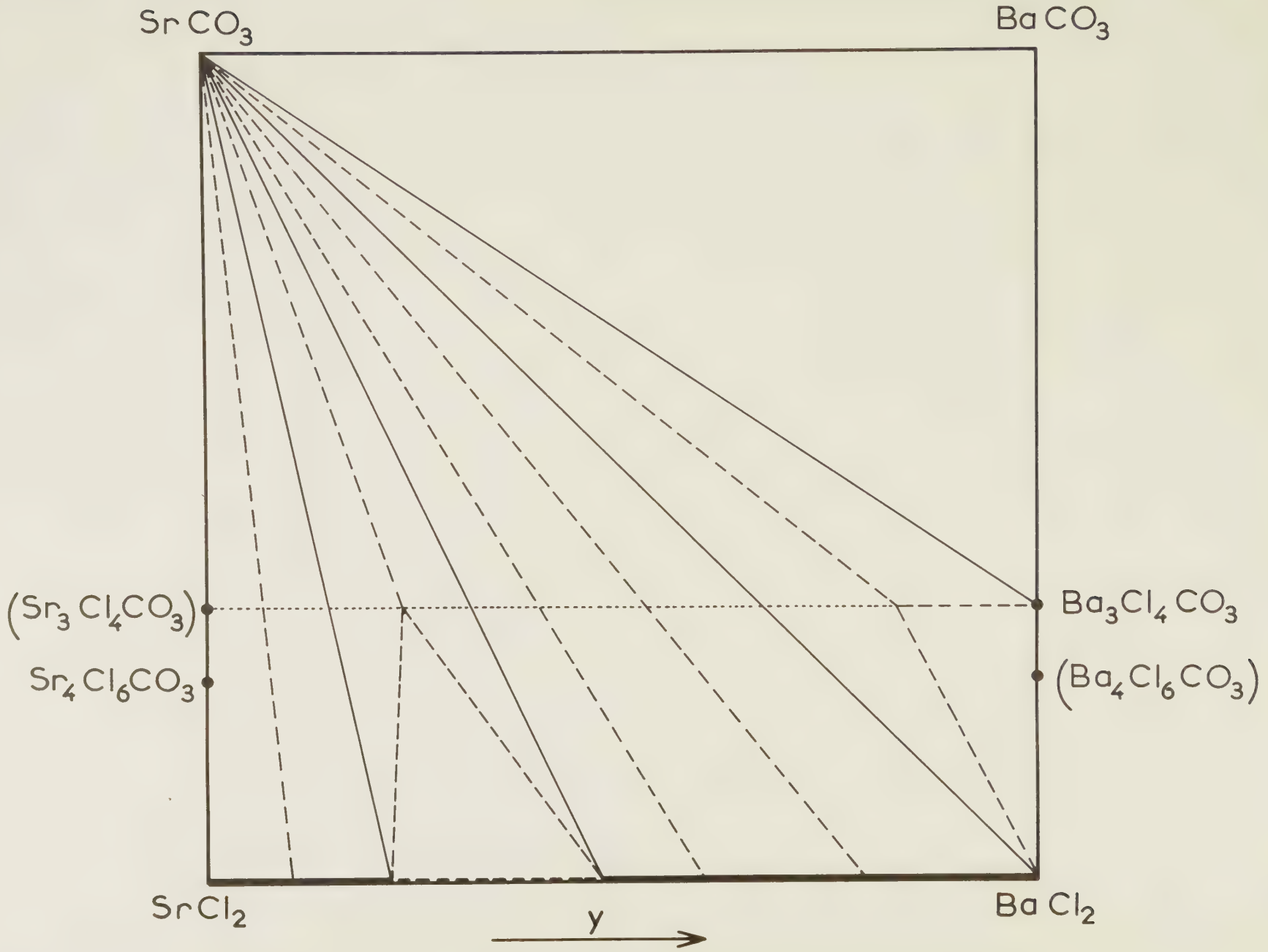
$SrCO_3$
$BaCO_3$
$(Sr_3Cl_4CO_3)$
$Ba_3Cl_4CO_3$
$Sr_4Cl_6CO_3$
$(Ba_4Cl_6CO_3)$
$SrCl_2$
$BaCl_2$
y

Fig. 17

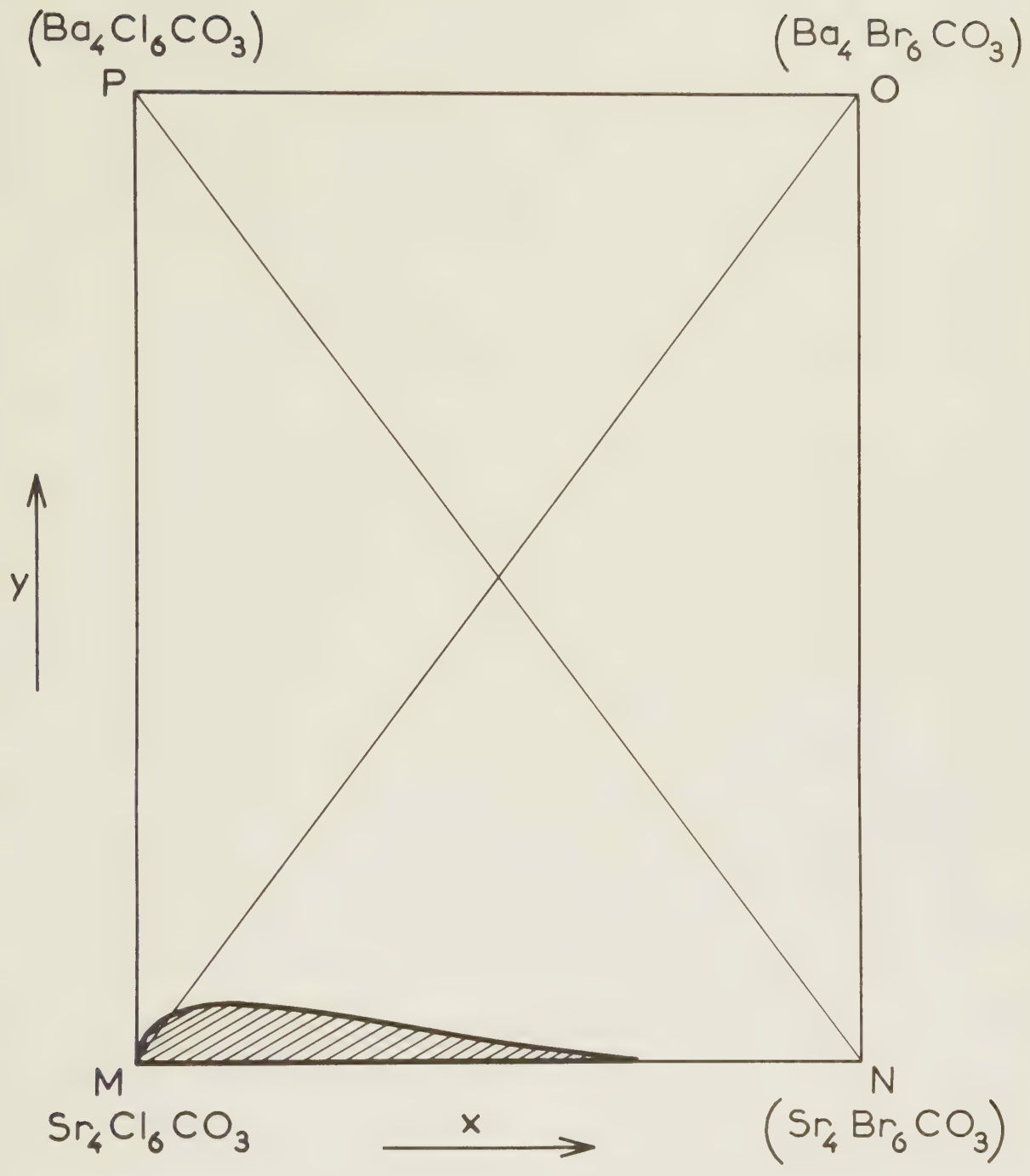

Fig. 18

5) Système pseudo-quaternaire $SrBr_2 - BaBr_2 - BaCO_3 - SrCO_3$

Il est représenté par le carré B C F E. Comme la substitution brome - chlore au sein des phases $Ba_3Cl_4CO_3$ et $Ba_3Br_4CO_3$, la substitution strontium - baryum s'est révélée totale entre $Ba_3Br_4CO_3$ et $Sr_3Br_4CO_3$. Celles-ci sont donc également isomorphes.

6) Etude de la droite $Sr_{1-y}Ba_y(Cl_{1-x}Br_x)_{4/3}(CO_3)_{1/3}$ - (x = y)

C'est la droite I K du plan I J K L de la figure 15. Elle correspond à une substitution simultanée du baryum par le strontium et du brome par le chlore au sein de la phase $Ba_3Br_4CO_3$. Cette étude devait montrer que tous les équilibres pour $0 \leqslant x \leqslant 1$ pouvaient être décrits au sein du plan défini par la droite I K et le point E représentatif de $SrCO_3$. Ce plan coupe le plan A B C D suivant A H (CH/CD = 1/3) et le plan M N O P suivant M Q (OQ/OP = 1/9). H correspond à la solution solide orthorhombique $BaBr_{4/3}Cl_{2/3}$ et Q à la composition $Ba_4(Cl_{0,11}Br_{0,89})_6CO_3$, c'est-à-dire à un mélange d'une solution solide de type $Ba_3(Cl_{1-x}Br_x)_4CO_3$ et d'une solution solide de type $Ba(Cl_{1-x}Br_x)_2$. Le plan A H K E est un trapèze isocèle dont la petite base K H est le tiers de la grande base A E. Il est représenté à la figure 19.

Cette substitution couplée ($Ba^{2+} + Br^- = Sr^{2+} + Cl^-$) est en fait très limitée puisque 7% seulement du baryum et du brome ont pu être remplacés (solution solide A isotype de $Ba_3Br_4CO_3$).

a) Nous observons le domaine de la solution solide A pour $0,93 \leqslant x \leqslant 1$.

b) Pour $0,67 < x < 0,93$, trois phases coexistent : la solution solide limite A de composition $(Sr_{0,07}Ba_{0,93})_3(Cl_{0,07}Br_{0,93})_4CO_3$, $SrCO_3$ et la solution solide halogénée $BaBr_{4/3}Cl_{2/3}$ de type $PbCl_2$.

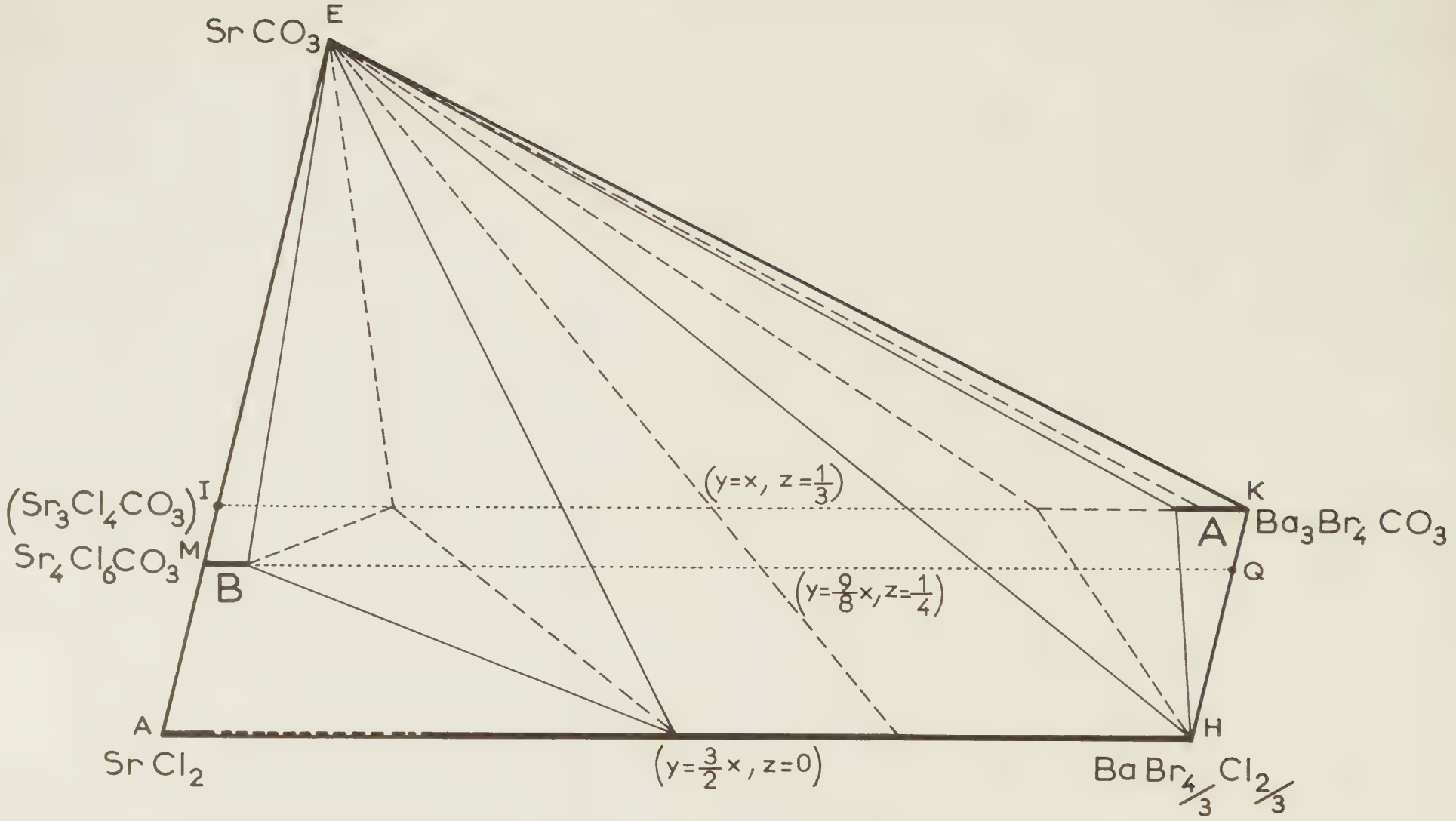
Sr CO3
E
(Sr3Cl4CO3)
I
Sr4Cl6CO3
M
B
A
Sr Cl2
(y=x, z=1/3)
(y=9/8 x, z=1/4)
(y=3/2 x, z=0)
K
A
Ba3Br4 CO3
Q
H
Ba Br4/3 Cl2/3

Fig. 19

c) Pour $0,33 \leqslant x \leqslant 0,67$, $SrCO_3$ est en équilibre avec la solution solide orthorhombique de type $PbCl_2$, $Sr_{1-y}Ba_yCl_{2(1-x)}Br_{2x}$, pour laquelle $y = \frac{3x}{2}$.

d) Pour $0,04 < x < 0,33$, $SrCO_3$ est en équilibre avec la solution solide de type $PbCl_2$ de composition $Sr_{0,50}Ba_{0,50}Cl_{0,67}Br_{0,33}$ et la solution solide limite B, $(Sr_{0,955}Ba_{0,045})_4(Cl_{0,96}Br_{0,04})_6CO_3$.

e) Pour $0 \leqslant x \leqslant 0,04$, $SrCO_3$ coexiste avec une solution solide B, $(Sr_{1-y}Ba_y)_4(Cl_{1-x}Br_x)_6CO_3$ pour laquelle $y = \frac{9x}{8}$ et dont la composition évolue ($0 \leqslant x \leqslant 0,045$).

Ces résultats sont conformes à la règle des phases dans la mesure où toutes les phases observées sont représentées par des points du plan AHKE. En dehors du domaine linéaire correspondant à une solution solide, nous observons trois phases de composition déterminée en équilibre ou un composé et une solution solide de composition variable.

7) Etude de la droite $Sr_{1-y}Ba_y(Cl_{1-x}Br_x)_{4/3}(CO_3)_{1/3}$ (y = 1-x)

C'est la droite JL du plan IJKL de la figure 15. Ayant montré que la substitution simultanée du baryum et du brome était possible au sein de $Ba_3Br_4CO_3$, quoique d'une manière limitée, nous avons pensé qu'il pouvait être possible également de substituer partiellement le strontium et le brome de la phase $Sr_3Br_4CO_3$ par le baryum et le chlore ($Sr^{2+} + Br^- = Ba^{2+} + Cl^-$), ce cas semblant à priori plus favorable étant données les dimensions très voisines des mailles cristallines de $Sr_3Br_4CO_3$ et $Ba_3Cl_4CO_3$. En fait cette substitution s'est révélée extrêmement réduite, puisque 5% seulement du strontium et du brome ont pu être remplacés à 600°C par le baryum et le chlore.

Comme lors de l'étude de la droite IK , l'analyse radiocristallographique après trempe à 600°C des mélanges représentés par la droite JL , a montré que les phases en équilibre étaient toutes situées dans le plan BGLE défini par la droite JL et le point E représentatif de $SrCO_3$ et qui coupe le plan ABCD suivant BG (DG/DC = 1/3). Le point G correspond à la composition $BaCl_{4/3}Br_{2/3}$ de la solution solide orthorhombique de type $PbCl_2$ et de formule $BaCl_{2(1-x)}Br_{2x}$. Ce plan BGLE représenté à la figure 20 est un trapèze semblable au trapèze AKHE décrit précédemment. Nous y parcourons le segment JL.

a) Pour $0 \leqslant x \leqslant 0,33$, trois phases sont en présence : $Ba_3Cl_4CO_3$, $SrCO_3$ et la solution solide $BaCl_{4/3}Br_{2/3}$.

b) Pour $0,33 < x \leqslant 0,66$, $SrCO_3$ coexiste avec la solution solide orthorhombique de type $PbCl_2$ et de formule $Sr_{1-y}Ba_yCl_{2(1-x)}Br_{2x}$ pour laquelle $y = \frac{3}{2}(1-x)$.

c) Pour $0,66 < x < 0,95$, $SrCO_3$ est en présence de la solution solide de type $PbCl_2$ la plus riche en brome, $Sr_{0,50}Ba_{0,50}Cl_{0,67}Br_{1,33}$ et de la solution solide limite A, $(Sr_{0,95}Ba_{0,05})_3(Cl_{0,05}Br_{0,95})_4CO_3$.

d) Pour $0,95 \leqslant x \leqslant 1$ nous observons le domaine de la solution solide A.

Ces résultats sont conformes à la règle des phases, puisque toutes les phases détectées correspondent à un point du plan BGLE.

L'ensemble de ces résultats complétés par l'étude de nombreux segments de composition $Sr_{1-y}Ba_y(Cl_{1-x}Br_x)_{4/3}(CO_3)_{1/3}$ et d'équation $y = ax$ ou $y = a(1-x)$ nous ont permis de déterminer le domaine d'existence de la phase A de type $M_3X_4CO_3$ au sein du plan IJKL. Ce domaine est représenté à la figure 21.

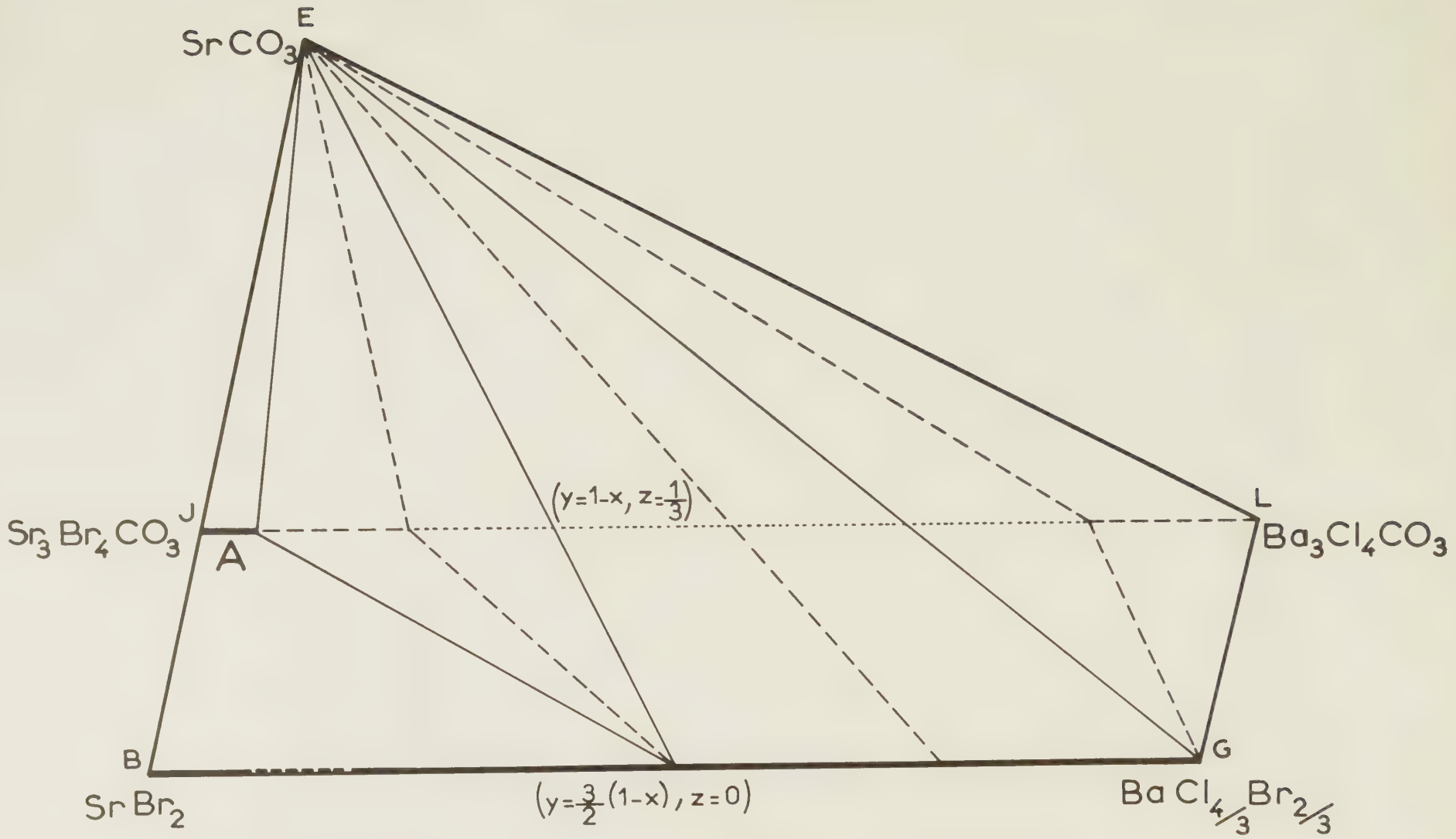
E
$SrCO_3$
J
$Sr_3Br_4CO_3$
A
$(y=1-x, z=\frac{1}{3})$
L
$Ba_3Cl_4CO_3$
B
G
$SrBr_2$
$(y=\frac{3}{2}(1-x), z=0)$
$BaCl_{4/3}Br_{2/3}$

Fig. 20

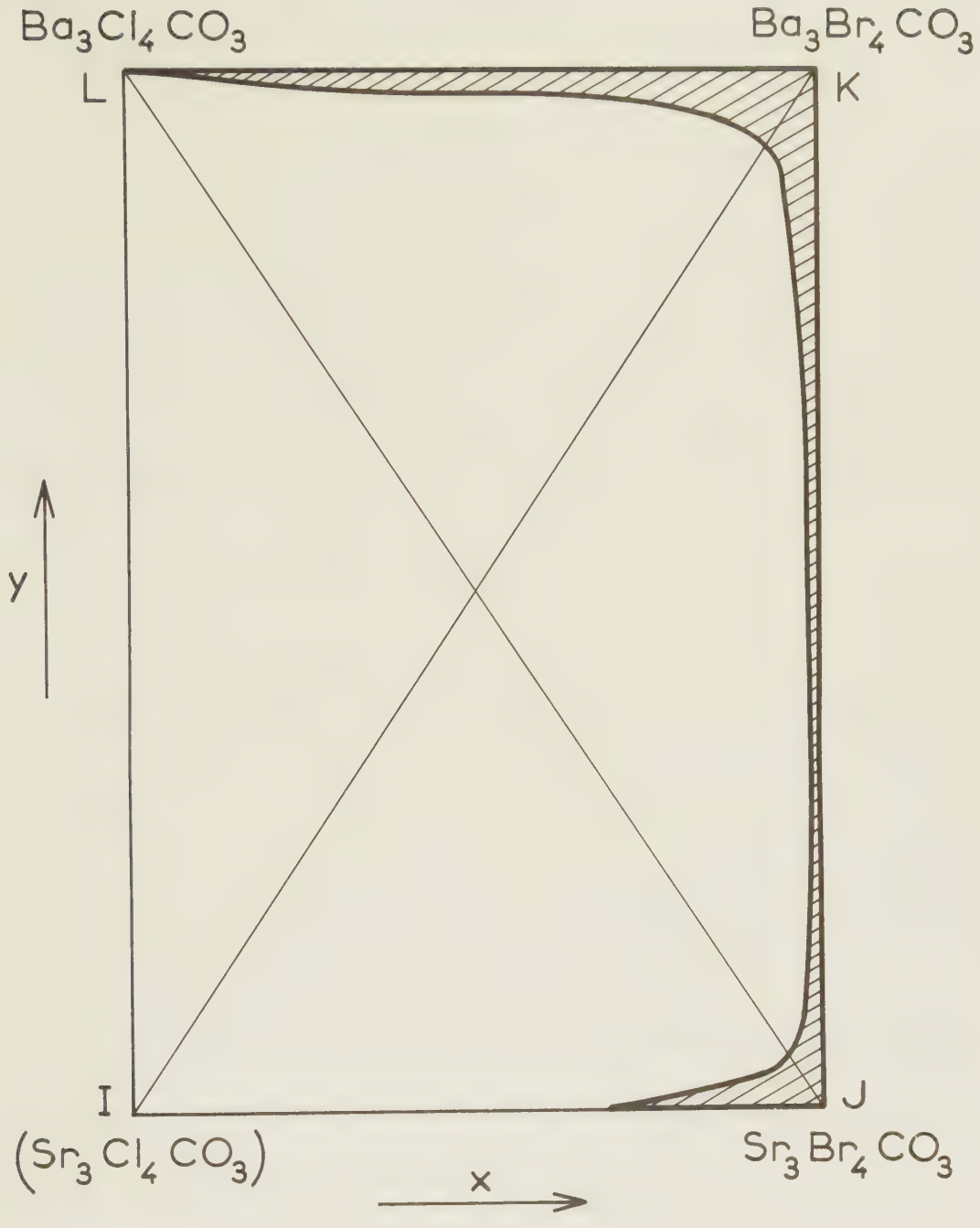

Fig. 21

C - Etude à 450°C du système $BaBr_2$ - BaI_2 - $BaCO_3$ - $SrBr_2$ - SrI_2 - $SrCO_3$

Ce système est analogue au précédent. Nous le représentons par un prisme semblable dont quatre sommets symbolisent les halogénures $BaBr_2$, BaI_2, $SrBr_2$, SrI_2 et les deux autres, $SrCO_3$ et $BaCO_3$. Trois variables analogues, x (fraction d'iodure substitué au bromure), y (fraction de baryum substitué au strontium), z (fraction de carbonate substitué aux halogénures) permettent de déterminer la composition correspondant à un point quelconque du diagramme. Cette composition sera :

$$Sr_{1-y}Ba_y(Br_{1-x}I_x)_{2(1-z)}(CO_3)_z$$

Aucune phase $M_4X_6CO_3$ n'ayant été mise en évidence lors de l'étude des systèmes binaires MX_2 - MCO_3 nous nous sommes borné à préciser le domaine d'existence de la phase $M_3X_4CO_3$ dans le plan $Sr_{1-y}Ba_y(Br_{1-x}I_x)_{4/3}(CO_3)_{1/3}$; $(0 \leqslant x \leqslant 1,\ 0 \leqslant y \leqslant 1,\ z = \frac{1}{3})$.

De cette étude, conduite d'une manière en tout point analogue à celle du système précédent, nous ne donnerons que les résultats essentiels, décrits par la figure 22.

Le domaine d'existence de la phase $M_3X_4CO_3$ s'étend :

- de $x = 0$ à $x = 1$ sur la droite $y = 1$
- de $y = 0$ à $y = 1$ sur la droite $x = 0$
- de $x = 0$ à $x = 0,09$ sur la droite $y = 0$
- de $x = 0$ à $x = 0,08$ sur la droite $y = x$
- de $x = 0$ à $x = 0,05$ sur la droite $y = 1-x$

Aucun domaine d'existence n'apparaît sur la droite $x = 1$ pour $0 \leqslant y \leqslant 1$.

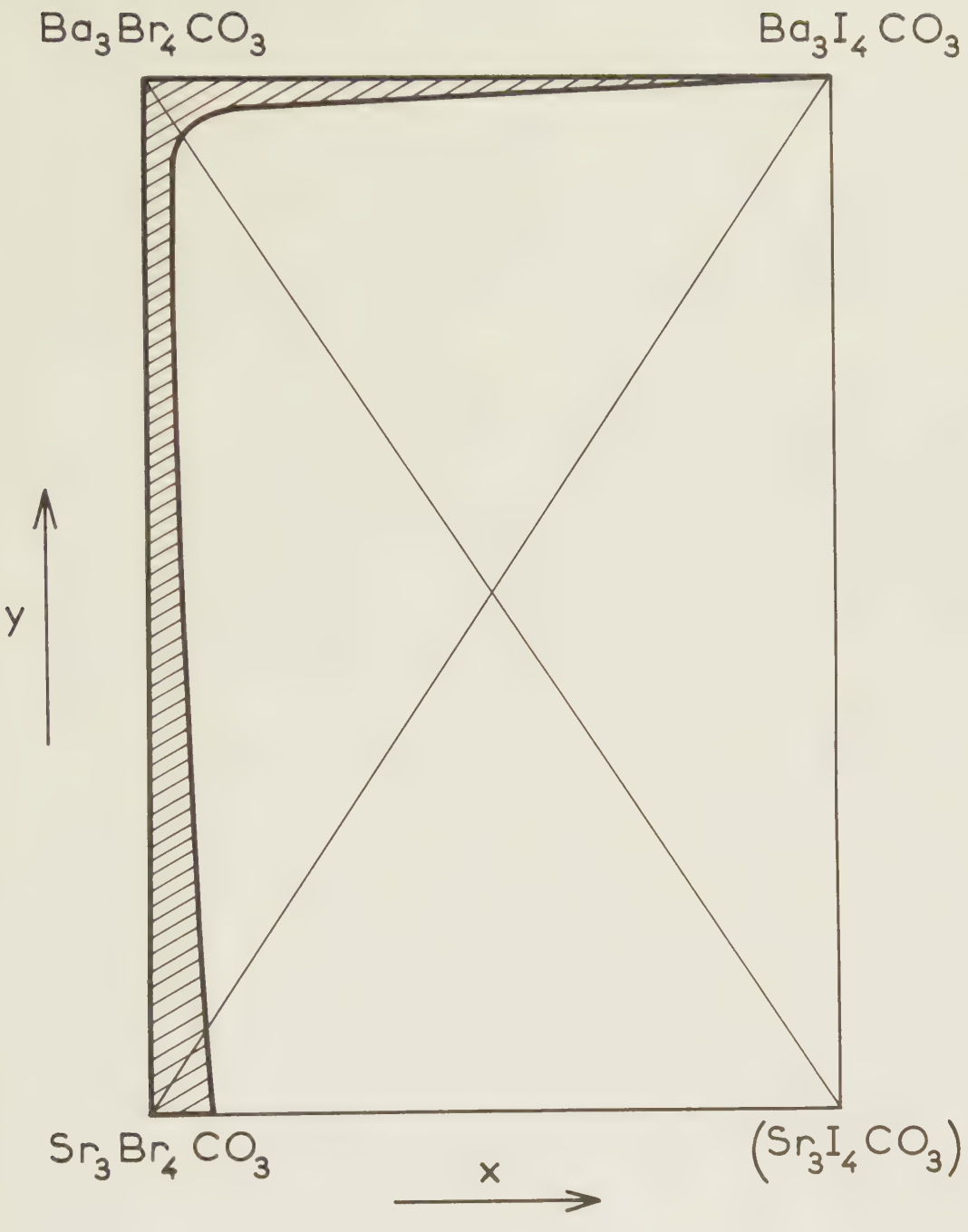

Fig. 22

D - Conclusions

D'une manière générale le domaine d'existence de la phase $M_3X_4CO_3$ et plus encore de la phase $M_4X_6CO_3$ est relativement limité. En effet si une substitution anionique ou cationique simple s'avère souvent totale il n'en est pas de même pour les substitutions simultanées de l'anion et du cation, les taux de remplacement obtenus se révélant toujours très faibles.

Ce résultat est assez surprenant dans le cas de $Ba_3Br_4CO_3$ dans lequel le baryum est aisément substituable par le strontium ou le brome par le chlore, la substitution simultanée qui semblait géométriquement possible ne se manifestant pratiquement pas. Une explication sérieuse de ce résultat ne sera possible que lorsque la structure du composé aura été déterminée.

Chapitre III

CONCLUSIONS GENERALES

Entrepris pour tenter de préciser les phénomènes d'oxydation par voie sèche de l'iodure de baryum, ce travail nous a rapidement conduit à étudier les systèmes halogénure - oxyde pour le baryum et le strontium. Nous avons ainsi mis en évidence une famille de composés inédits, les oxyhalogénures de baryum et de strontium.

Deux types de composés constituent cette famille :

- Six composés isotypes de formule M_4OX_6, de symétrie hexagonale, susceptibles de former, tout au moins à 600°C, une série continue de cristaux mixtes par substitution progressive du strontium par le baryum et du chlore par le brome ou du brome par l'iode.

- Trois composés de formule $M_9O_5X_8$ ($Ba_9O_5I_8$, $Ba_9O_5Br_8$, $Sr_9O_5I_8$), de stabilité thermique bien moindre et pouvant aussi former des solutions solides de substitution dont l'extension est toutefois beaucoup plus limitée.

L'oxychlorure de baryum Ba_4OCl_6 a fait l'objet d'une étude structurale approfondie ; il possède une structure d'un type nouveau dans laquelle le baryum présente deux types de coordinence (8 et 10) qui semblent dériver de l'environnement halogéné du baryum dans la structure type $PbCl_2$ de $BaCl_2$.

De manière à préciser la composition des phases obtenues

lors de la carbonatation des oxyhalogénures nous avons étudié également les systèmes binaires MX_2 - MCO_3 (M = Sr, Ba ; X = Cl, Br, I), mettant en évidence une série de composés inédits, les halogéno-carbonates de baryum et de strontium.

Quatre composés isotypes de formule $M_3X_4CO_3$ ($Ba_3Cl_4CO_3$, $Ba_3Br_4CO_3$, $Ba_3I_4CO_3$ et $Sr_3Br_4CO_3$) et de symétrie orthorhombique ont été isolés, ainsi qu'une phase $Sr_4Cl_6CO_3$ métastable à température ordinaire.

La stabilité thermique sous vide de tous ces composés a été précisée. Elle décroît du chloro- à l'iodo-carbonate.

Les domaines d'existence des phases $M_3X_4CO_3$ et $M_4X_6CO_3$, ainsi que celui des solutions solides interhalogénées correspondant aux divers types structuraux possibles, ont été délimités par voie radiocristallographique au sein de chacun des systèmes à six constituants $BaCl_2$ - $BaBr_2$ - $BaCO_3$ - $SrCl_2$ - $SrBr_2$ - $SrCO_3$ et $BaBr_2$ - BaI_2 - $BaCO_3$ - $SrBr_2$ - SrI_2 - $SrCO_3$.

En règle générale nous avons constaté que le nombre des phases nouvelles isolées dans chaque système diminue lorsqu'on passe du baryum au strontium. Cependant la mise en évidence, dans un travail indépendant de notre mémoire de thèse, des composés Ca_4OCl_6 et Ca_4OBr_6 isotypes des phases M_4OX_6 du baryum et du strontium, laisse bien augurer quant à l'extension au calcium des résultats obtenus pour les deux autres éléments.

BIBLIOGRAPHIE

(1) F.A. SCHREINEMAKERS
Chem. Weeklb. 8 - 683 - 1911
Proc. Acad. Amsterdam 15 - 52 - 1912

(2) E. BECKMANN
J. Prakt. Chem. 26(2) - 385 - 1882
27(2) - 126, 142 - 1883

(3) J. MILIKAN et F.A. SCHREINEMAKERS
Z. Physik. Chem. 92 - 496 - 1917

(4) E. TASSILY
Ann. Chim. Phys. 17(7) - 48, 52 - 1899
Bull. Soc. Chim. 13(3) - 725 - 1890

(5) J. MILIKAN
Z. Physik. Chem. 92 - 59, 496 - 1918

(6) ASPELUND
Acta Acad. Aboensis, Math. Phys. 5(7) - 1 - 1933

(7) B. NEUMANN, C. KRÖGER et H. JÜTNNER
Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41 - 725 - 1935

(8) L. RABARDEL, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER
Brevet C.N.R.S. n° 72118

(9) International Tables for X-Ray Crystallography
Kynoch Press 3 - 1962

(10) T. SUZUKI
Acta Cryst. 13 - 279 - 1960

(11) E.B. MIRZA et H.D. KARKHANAVALA
J. Indian Chem. Soc. 41(10) - 697 - 1964

(12) V.V. PECHKOVSKII et A.V. SOFRONOVA
J. chimie minérale U.R.S.S. 11(7) - 830 - 1966

(13) B. FRIT, B. TANGUY et P. HAGENMULLER
Bull. Soc. Chim. 7 - 2190 - 1966

(14) F. MATTHES, G. WEHNER et D. ZOBEL
Chem. Techn. (Berlin) 14 - 461 - 1962

(15) I.N. BIELAIEV et M.L. CHOLOKHOVITCH
Khim. Akad. Nauk S.S.S.R. 1 - 134 - 1953

(16) V.G. BRAUER et O. MÜLLER
Z. anorg. allg. Chem. 295 - 218 - 1958

(17) E.D. EASTMAN, N.C. MELCHIOR et A.E. STICKLAND
Chem. and Met. of Misc. Materials 1 - 1950

(18) K.A. BOL'SHAKOV, P.I. FEDOROV, S.B. STEPINA, L.M. AKULKINA et M.N. SHAKHOVA
J. chimie minérale U.R.S.S. 7 - 605 - 1962

(19) O. RUFF et W. PLATO
Ber. Deutsch. Chem. Germ. 36 - 2357 - 1903

(20) E. BRACKETT, T.E. BRACKETT et R.L. SASS
J. Phys. Chem. 67 - 2132 - 1963

(21) R.L. SASS, T.E. BRACKETT et E. BRACKETT
J. Phys. Chem. 67 - 2862 - 1963

(22) H. BARNIGHAUSEN et E.T. RIETSCHEL
Z. anorg. allg. Chem. 354 - 23 - 1967

Vu et approuvé,
BORDEAUX, le
Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. CALAS

Vu et permis d'imprimer,
BORDEAUX, le
Le Recteur de l'Académie de BORDEAUX

J. BABIN